HAL
open science

# Apport de la cristallochimie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'aciérie)

Perrine Chaurand

## To cite this version:

Perrine Chaurand. Apport de la cristallochimie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'aciérie). Géochimie. Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2006. Français. NNT : . tel-00189579

**HAL Id: tel-00189579**

**https://theses.hal.science/tel-00189579**

Submitted on 21 Nov 2007

**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.

**UNIVERSITÉ PAUL CÉZANNE AIX-MARSEILLE III**

N° attribué par la bibliothèque

# APPORT DE LA CRISTALLOCHIMIE ET DE LA SPECIATION DU CHROME ET DU VANADIUM À LA MODELISATION DE L'ALTERATION DE GRANULATS ARTIFICIELS (SOUS-PRODUITS D'ACIERIE)

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL CEZANNE

Faculté des Sciences et Techniques

*Discipline : Géosciences de l'Environnement*

Présentée et soutenue publiquement par

**Perrine CHAURAND**

Le 20 décembre 2006

JURY

| | | |
|---|---|---|
| G. CALAS | Professeur (Université Paris VI) | Rapporteur |
| J. L. HAZEMANN | Chargé de Recherche (CNRS) | Rapporteur |
| L. De WINDT | Chargé de Recherche (Ecole des Mines de Paris) | Examinateur |
| P. TOULHOUAT | Professeur (Université de Lyon) | Examinateur |
| J. Y. BOTTERO | Directeur de Recherche (CNRS) | Directeur de thèse |
| J. ROSE | Directeur de Recherche (CNRS) | Directeur de thèse |
| L. CHATEAU | Ingénieur (ADEME) | Invité |
| J. DOMAS | Ingénieur (INERIS) | Invité |

ANNÉE : 2006

*A la mémoire de ma Grand-Mère*

*A Julien,*

# *Avant-Propos*

*Ce travail de doctorat a été réalisé au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) à Aix en Provence au sein de l'équipe Physico-chimie des Interfaces. Il a bénéficié du soutien financier de l'ADEME et de l'INERIS.*

*Je voudrais avant tout remercier Jean-Yves Bottero et Jérôme Rose pour avoir dirigé ce travail et pour m'avoir permis de découvrir un « univers scientifique » insoupçonné, ainsi que de m'avoir offert l'opportunité de m'initier à de nombreuses techniques passionnantes. Je tiens à souligner leurs qualités tant scientifiques qu'humaines de directeurs de thèse. Merci pour votre confiance, votre enthousiasme, vos précieux conseils et tous vos encouragements.*

*Jean-Yves, merci de savoir si bien concilier travail et ambiance chaleureuse. Je te suis très reconnaissante de m'avoir permis d'intégrer l'équipe Interfaces sur laquelle tu veilles « en gentil parrain », et de m'avoir fait bénéficier de tes riches connaissances scientifiques.*

*Jérôme, merci pour ta disponibilité, ta patience, ta simplicité, ta gentillesse et ton talent à savoir transmettre tes connaissances d'expert en spectroscopie X ainsi qu'à éclairer certaines des mystérieuses subtilités qui émanent de la modélisation des spectres EXAFS. Je garde en mémoire tous les bons moments partagés lors des nombreux séjours en synchrotron.*

*Je mesure ma chance d'avoir pu profiter d'un encadrement de haute qualité … cela valait bien quelques kilos de chocolats, bonbons et autres sucreries !*

*Je tiens ensuite à remercier Laurent Château de l'ADEME, Jérémie Domas de l'INERIS, ainsi que Denis François du LCPC pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à mon travail lors des nombreuses réunions de suivi de thèse et pour leurs précieux conseils et remarques.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Georges Calas et à Monsieur Pierre Toulhouat pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail et de participer à ce jury.*

*Je voudrais associer à ce travail toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler tout au long de ces trois années et qui m'ont beaucoup aidé.*

*Je remercie sincèrement Laurent deWindt de l'école des Mines de Fontainebleau, sans qui le dernier chapitre de cette thèse n'aurait sûrement pas pu voir le jour. Merci pour ton aide si précieuse et pour t'être adapté à mes « délais de fin de thèse ». Tes compétences en thermodynamique et les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont permis d'avancer dans l'interprétation de mes résultats et de les aborder sous un autre angle. Merci également pour ta participation à ce jury. J'aimerais également adresser mes remerciements à Jan van der Lee pour l'utilisation du code de spéciation géochimique CHESS.*

*Le traitement statistique des spectres de fluorescence X a bénéficié des compétences de Jean-Henry Ferrasse du LLPE, que je remercie pour son aide et sa disponibilité.*

*Je ne voudrais pas oublier les membres des équipes de « local contact » des lignes synchrotron, tous aussi passionnés que passionnants, sans qui nous ne pourrions prétendre enregistrer un seul spectre. Je remercie donc Valérie Briois, Murielle Salomé, Luca Olivi et la « FAME team » au grand complet : Jean-Louis Hazemann, qui me fait le plaisir d'accepter d'être rapporteur de ce travail, Olivier Proux, aussi à l'aise avec le cryostat qu'avec Photoshop et accompagnateur ESF à ses heures perdues, Vivian Nassif et Hervé Palancher. Les longues nuits blanches en synchrotron, agrémentées de nombreux apéros (parce que trop d'apéros tue pas l'apéro), fous rires, phrases « poteautesques » et de quelques kilos de Haribo, resteront dans ma mémoire comme de très bons souvenirs.*

*Je souhaite également associer à ces remerciements Daniel Borschneck, notre spécialiste DRX, ainsi que Stéphane Moustier, qui m'a accueillie à mon arrivée au CEREGE. Tous deux rivalisent de gentillesse et de compétences.*

*Il me reste maintenant à saluer toute l'équipe Interfaces, permanents et thésard(e)s, et particulièrement Mag et Mél, mes deux blondes préférées, Véro et Anne et leurs rires inoubliables, Clément et Mohammed qui supportent stoïquement toutes ces filles, ma très chère Claudia et puis Laetitia, Marwen, Priscilla, Lionel… sans oublier le petit dernier, notre bien nommé « Georges ». Les bons souvenirs se bousculent dans ma mémoire et j'ai une pensée émue pour toutes les pauses « thés, goûters, apéros » que nous avons partagées dans notre bureau « garde-manger », nos nombreux fous rires, les footings à la Mérindol, les courses d'orientations d'où nous sommes revenus au complet, les journées de skirf … Ha que je souhaite remercier (et bizouter) ici très sincèrement Mél avec qui j'ai partagé de nombreuses heures de ma thèse, plus ou moins studieuses. Merci pour ton amitié, tes rires, tes chansons entêtantes et ton fidèle soutien (linguistique, grammatical …).*

*Enfin, je souhaite remercier ma famille qui m'a encouragée et soutenue et que j'ai mise à contribution durant les derniers mois, spécialement mon père, plus efficace que le correcteur automatique Word et mon cher beau-frère, pour ses talents de programmateur Matlab.*

*Et puis, je tiens à adresser un grand merci tout particulier à Julien, mon excellent coach particulier pour son soutien aussi bien moral que logistique, et … tout son amour.*

*Comme dirait Miss Blonde (que je me permet de citer) : « La thèse c'est comme le Rock n'Roll, un pas sur le côté, un pas en arrière, un pas en avant … » et puis un beau jour, on se retrouve à porter le point final à son manuscrit, avec soulagement, mais non sans une pointe de nostalgie pour ses trois belles années, trop vites passées.*

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

**CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

**CHAPITRE II. MATERIEL & METHODES ..... 13**

**A. Les laitiers d'acierie de conversion (LAC) ..... 13**

1. Echantillons analysés ..... 13
2. Caractéristiques géotechniques et instabilité dimensionnelle ..... 14
3. Composition chimique ..... 16

**B. Tests de lixiviations ..... 23**

1. Rappels terminologiques ..... 23
2. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des éléments ..... 23
3. Test de lixiviation statique à rapport L/S constant ..... 24
4. Le CTG-Leachcrete : un test de lixiviation dynamique ..... 25
5. Vieillissement en lysimètre : échelle pilote ..... 30
6. Synthèse ..... 32

**C. Analyses cristallochimiques multi-échelles ..... 33**

1. Démarche scientifique ..... 33
2. Diffraction des rayons X ..... 34
3. Microscope électronique à balayage (MEB) ..... 35
4. Spectroscopie de fluorescence X ..... 36
5. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) ..... 45
6. Bilan des analyses réalisées ..... 59

**CHAPITRE III. LIXIVIATION DES LAITIERS LAC ET RELARGAGE DU CHROME ET DU VANADIUM ..... 61**

**Introduction ..... 61**

**A. Influence du pH sur la solubilisation des polluants ..... 63**

1. Capacité de neutralisation acido-basique ..... 63

2. Solubilisation des éléments en fonction du pH ..... 64

**B. Lixiviation statique des laitiers LAC ..... 68**

1. Quantités relarguées ..... 68

2. Cinétiques de relargage ..... 69

3. Influence du rapport L/S ..... 71

**C. Lixiviation dynamique des laitiers LAC ..... 73**

1. Quantités relarguées ..... 73

2. Cinétiques de relargage ..... 75

**D. Vieillissement en Lysimètre ..... 77**

1. Alcalinité des éluats ..... 77

1. Relargage des éléments ..... 78

**Synthèse ..... 80**

**CHAPITRE IV. EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES LAITIERS LAC AVEC LA LIXIVIATION ..... 83**

**Introduction ..... 83**

**A. Caractérisation des laitiers LAC non altérés ..... 84**

1. Caractéristiques minéralogiques ..... 84

2. Distribution du phosphore, du titane et du soufre ..... 91

3. Synthèse ..... 99

**B. Description de l'altération des laitiers LAC ..... 102**

1. Caractéristiques chimiques et minéralogiques des zones altérées ..... 102

2. Hydratation de la Larnite ..... 109

3. Réaction de carbonatation dans le lysimètre ..... 114

4. Comportement à la lixiviation de la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) ..... 117

5. Comportement à la lixiviation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O ..... 122

6. Synthèse ..... 128

**CHAPITRE V. EVOLUTION DE LA SPECIATION DU CHROME ET DU VANADIUM AVEC LA LIXIVIATION ..... 131**

**Introduction ..... 131**

**A. Spéciation du chrome dans les laitiers LAC au cours de la lixiviation ..... 132**

1. Synthèse bibliographique : spéciation et toxicité du chrome ..... 132
2. Spéciation du chrome dans les laitiers LAC non altérés ..... 139
3. Comportement du chrome au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation ..... 150
4. Synthèse ..... 158

**B. Spéciation du vanadium dans les laitiers LAC au cours de la lixiviation ..... 161**

1. Synthèse bibliographique : spéciation et toxicité du vanadium ..... 161
2. Spéciation du vanadium dans les laitiers LAC non altérés ..... 169
3. Comportement du vanadium au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation ..... 180
4. Synthèse ..... 187

**CHAPITRE VI. MODELISATION GEOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES LAITIERS LAC ..... 191**

**Introduction ..... 191**

**A. Code de speciation géochimique ..... 193**

1. Le code numérique CHESS ..... 193
2. Principes de fonctionnement de CHESS ..... 193
3. Approche mixte cinétique-thermodynamique ..... 195
4. La modélisation géochimique appliquée à l'étude des déchets ..... 197

**B. Définition des paramètres du modèle géochimique ..... 199**

1. Phases minéralogiques primaires ..... 199
2. Phases minéralogiques secondaires ..... 203
3. Approche cinétique ..... 208
4. Synthèse ..... 212

**C. Validation du modèle géochimique ..... 213**

1. Modélisation de la lixiviation statique des laitiers LAC (rapport L/S fixe) ..... 213

2. Modélisation de la lixiviation dynamique des laitiers LAC en CTG-Leachcrete ..... 222

3. Modélisation de l'altération des laitiers LAC en lysimètre ..... 228

**Conclusion ..... 238**

**CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES ..... 241**

Bibliographie ..... 247
Table des figures ..... 259
Liste des tableaux ..... 269
Table des matières ..... 273
Annexe 1 : Analyses chimiques ..... 281
Annexe 2 : Publications ..... 283
Annexe 3 : Diffractogrammes RX ..... 355
Annexe 4 : Fichiers d'entrée de CHESS ..... 357

# CHAPITRE I

# INTRODUCTION GENERALE

# CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE

## Cadre de l'étude et problématique générale

### *Production des Laitiers d'Aciérie de Conversion (LAC)*

Les laitiers sidérurgiques sont les matières minérales artificielles produites en grandes quantités (plusieurs millions de tonnes par an en France) par l'industrie du fer et de l'acier, c'est-à-dire la sidérurgie. La fabrication de l'acier à partir du minerai de fer est réalisée en plusieurs étapes, chacune de ces étapes générant un type de laitier sidérurgique différent, qui doit ensuite être géré (Figure I-1). On distingue les laitiers de haut-fourneau (LHF) et les laitiers d'aciérie que l'on classe selon leur origine en laitiers d'aciérie de conversion (LAC) ou en laitiers d'aciérie électrique (LAE).

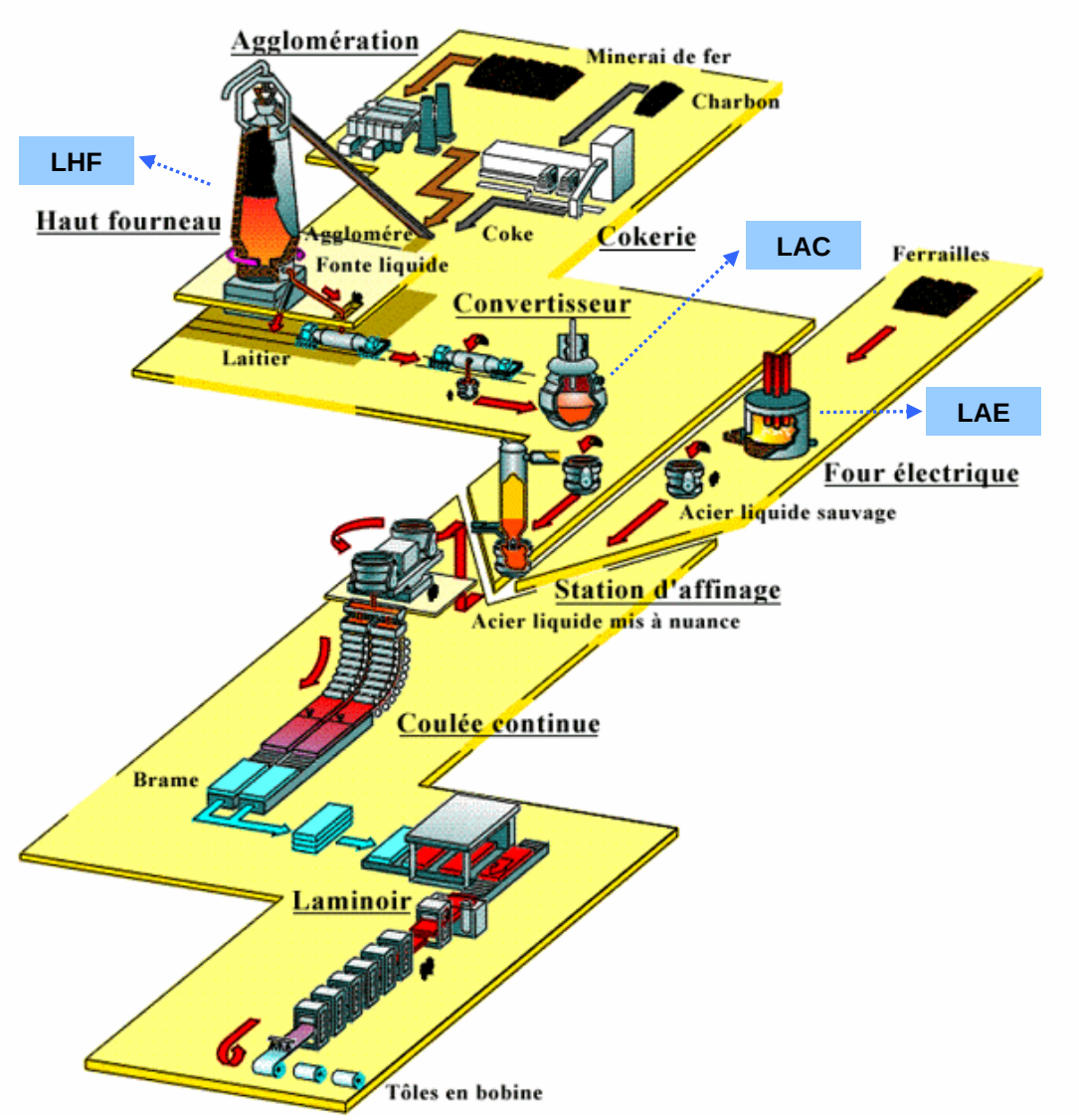



*Figure I-1 : Filière de conversion du minerai de fer en acier (http://www.usinor.com)*

La première étape dans la production d'acier est l'obtention de la fonte (Figure I-1). Cette fonte est appelée fonte brute afin de la distinguer de la fonte élaborée, généralement lors d'une autre fusion et destinée à la production de pièces moulées. Le fer (Fe) est naturellement présent dans les minerais utilisés qui peuvent contenir jusqu'à 60 % d'oxydes de fer. Les minerais de fer, combinés à du coke (dérivé du charbon utilisé comme combustible) et à de la chaux (CaO, utilisée comme fondant) sont introduits dans le haut-fourneau (1), sorte de grand four vertical dans lequel de larges volumes d'air chaud sont soufflés en partie basse (1200°C). Ce procédé fonctionne en continu, la colonne de matières brutes descendant au fur et à mesure que le fer est extrait du minerai et s'accumule au fond du haut-fourneau pour donner la fonte brute. Celle-ci est recouverte d'une couche de laitier plus léger, appelé laitier de haut-fourneau (2). Ce laitier est une roche liquide (à 1500°C environ) composée des parties non métalliques du minerai combinées à la chaux. Chaque tonne de fonte produite génère de l'ordre de 250 à 300 kg de laitier de haut-fourneau. La production française annuelle de ces laitiers est de l'ordre de 3.8 millions de tonnes (3).

La fonte brute est ensuite transformée en acier dans un convertisseur à oxygène : c'est la conversion de la fonte aussi appelée affinage (Figure I-1) (4). Cette fonte, très riche en carbone, est trop fragile pour de nombreuses applications. Il est donc nécessaire de réduire son taux de carbone afin d'obtenir l'acier. La fonte en fusion ainsi que des ferrailles de récupération et de la chaux sont introduites dans une immense cuve, appelée convertisseur, dans laquelle de l'oxygène pur est insufflé, provoquant une réaction violente (1600°C). Au cours de celle-ci, le carbone et les éléments indésirables (silicium, phosphore et soufre) se combinent à l'oxygène, entraînant une diminution du taux de carbone dans le bain en fusion (réaction de décarburation). Divers éléments sont alors introduits dans le convertisseur afin d'obtenir la nuance d'acier souhaitée. Les oxydes produits et la fraction minérale des ajouts contribuent à la formation du **Laitier d'Aciérie de Conversion** (LAC en français, Basic Oxygen Furnace slag (BOF slag) en anglais) qui surnage au dessus du bain d'acier. Chaque tonne d'acier produite génère de l'ordre de 100 kg de laitier LAC.

Le procédé de conversion le plus répandu est le procédé Linz-Donawitz (LD), du nom des aciéries autrichiennes où il fut mis au point et exploité industriellement dès 1949. Ce procédé consiste à souffler l'oxygène pur au dessus du bain de fonte liquide au moyen d'une lance verticale refroidie à l'eau (5). C'est la raison pour laquelle les laitiers d'aciérie de conversion sont très souvent appelés « laitiers LD », et ceci même lorsque le procédé d'affinage diffère légèrement du procédé LD.

Lorsque l'opération de conversion est terminée, l'acier liquide est soutiré du convertisseur vers une cuve (dite « poche »), puis laminé à chaud ou à froid pour donner des produits longs (rails…) ou plats (tôles…) (Figure I-1). Le laitier LAC est déversé dans un « cuvier » mobile (Figure I-2) puis transporté jusqu'à un parc de stockage où il est coulé en fosse et refroidi (à l'air ou par aspersion d'eau). Il forme ainsi une roche artificielle, qui est concassée et criblée (classée suivant la granulométrie) pour produire des granulats.

*Figure I-2- Cuvier déversant le laitier en fosse (site BHP de Port Kembla, Australie)*

Il existe une seconde filière d'élaboration de l'acier, mise en oeuvre dans les aciéries à four électrique (Figure I-1) qui diffère de la filière dite « à fonte » présentée ci-dessus. L'acier est alors élaboré à partir de ferrailles. Cette filière génère des laitiers appelés Laitiers d'Aciérie Electrique (LAE) (5).

Le Tableau I-1 présente les productions annuelles des laitiers d'aciérie qui regroupent les laitiers d'aciérie de conversion (LAC) et les laitiers d'aciérie électrique (LAE). Très souvent les données de la littérature ne différencient pas ces deux types de laitier, c'est pourquoi la colonne « LAC » est incomplète. Pourtant, il est important de ne pas les confondre car leurs caractéristiques chimiques et minéralogiques diffèrent (6). Notre étude se consacre exclusivement aux laitiers LAC. Ce choix a été guidé par des critères régionaux. En effet, il existe à Fos-sur-Mer dans les Bouches du Rhône (13) un site important de production de ces laitiers (500 000 t/an). En France, des laitiers LAC sont également générés sur les sites de Dunkerque (450 000 t/an) et de Florange en Lorraine (17 000 t/an), ces trois sites appartenant au groupe USINOR. Les laitiers LAC représentent 54 % de la production totale de laitiers d'aciérie. De plus, il existe un réel manque de connaissance des laitiers LAC, par rapport aux autres laitiers sidérurgiques (laitiers LHF et LAE).

*Tableau I-1 : Production des laitiers d'aciérie en Mt/an**

| | Laitier d'aciérie tous types** | Laitier d'aciérie de conversion |
|---|---|---|
| France, 2004 (3) | 2.2 | 1.2 |
| Europe, 2001 (7) | 12 | |
| Allemagne, 2000 (www.fehs.de) | 5.8 | |
| Canada, 1997 (8) | 1 | |
| Etats-Unis, 2000 (9) | 8 | |
| Inde, 2006 (10) | | 3.9 |
| Chine, 2001 (11) | 14.07 | |
| Japon, 1993 (11) | 12.6 | |
| Brésil (CST), 2004 (12) | | 0.48 |

**Mt/an : Million de tonnes par an*

*** « Laitier d'aciérie tous types » regroupe le laitier d'aciérie de conversion et le laitier d'aciérie électrique.*

Les laitiers LAC sont assimilés à des déchets, à des coproduits ou à des « matières premières secondaires ». En effet, la notion de déchet, définie par la loi du 15 Juillet 1975, est toujours ambiguëe. Selon le décret 2002-540 du Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement les laitiers sidérurgiques sont classés sous les numéros : *10 02 01 « Déchets des laitiers de hauts fourneaux et d'aciérie »,* comme résidus de procédés thermiques et ne sont pas classés comme déchets dangereux.

***Valorisation des Laitiers d'Aciérie de Conversion (LAC)***

Ainsi chaque année, l'industrie sidérurgique génère d'importantes quantités de laitiers LAC (Tableau I-1) qu'elle doit ensuite gérer.

Au début des années 80, les minerais habituellement introduits dans les hauts-fourneaux ont été remplacés par des minéraux plus riches en fer, entraînant une modification des procédés de toute la chaine de production de l'acier. De ce fait, les laitiers LAC ont vu leurs caractéristiques évoluer et ils ont progressivement substitué le laitier phosphoreux généré par le procédé traditionnel, appelé « procédé Thomas » (5). La filière de valorisation des laitiers dans l'agriculture s'est alors éteinte, car la faible teneur en phosphore des nouveaux laitiers produits ne permettait plus de les utiliser dans le domaine des engrais phosphatés.

La présence d'une proportion non négligeable de fer et de chaux dans les laitiers LAC a permis de les considérer pendant longtemps comme un minerai pauvre, recyclable dans le haut fourneau. Cependant cette opération se traduit par un enrichissement de la fonte en éléments indésirables, tels le phosphore et le soufre. C'est pourquoi le recyclage interne des laitiers LAC a tendance à diminuer afin de faire face aux exigences de qualité des aciers modernes.

Les industriels ont alors misé sur les bonnes caractéristiques mécaniques du laitier LAC qui en font un produit attractif en génie civil. Historiquement, les laitiers LAC sont employés dans de nombreux pays comme granulats pour la construction des chaussées. Mais c'était sans compter sur des problèmes d'expansion volumique des laitiers LAC. Au fil des ans, des déformations à la surface du revêtement et des fissures sont apparus sur les chaussées et ont freiné l'utilisation des laitiers LAC par les entreprises de construction. Leur emploi a donc du être restreint à des ouvrages aux exigences techniques moins sévères, tels que les terrassements non confinés, les remblais, la protection des berges ou la remise en état de routes non revêtues (13).

Pourtant l'utilisation des laitiers LAC dans la construction de routes présente un enjeu économique important. Il est vrai que cette filière permet d'utiliser de grandes quantités de laitier LAC (la construction d'un kilomètre de route consomme 12 000 tonnes de granulats et celle d'un kilomètre d'autoroute 30 000 tonnes de granulats) et ainsi de limiter leur stockage très coûteux. Elle permet également de répondre aux problèmes d'approvisionnement en granulats naturels de certaines régions. C'est pourquoi de nombreuses études se sont alors penchées sur le problème de gonflement des laitiers LAC et ont développé des procédés de traitement et maturation/vieillissement (14) permettant de le maîtriser.

Depuis la fin des années 1990, ces efforts ont permis de développer à nouveau des initiatives de valorisation des laitiers LAC « traités », respectant alors les exigences techniques d'une utilisation comme granulats dans les différentes sous-couches des chaussées (Figure I-3). En avril 2004, 200 000 m² d'enrobés bitumineux (granulats agglomérés par un liant bitumineux), formulés avec des granulats de LAC traités par la société Granufos, ont été mis en oeuvre sur le réseau des Autoroutes du Sud de la France (A9) aux abords de Perpignan. Dans le nord de la France, des quantités importantes de laitiers LAC ont également été utilisées pour la réalisation de couches de roulement et en Saône et Loire, 20 000 tonnes de laitier ont été utilisées pour la construction de la RN 80 (voir les article parus dans *Laitiers Sidérurgiques*, revue distribuée gratuitement par le *Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques* (CTPL)).

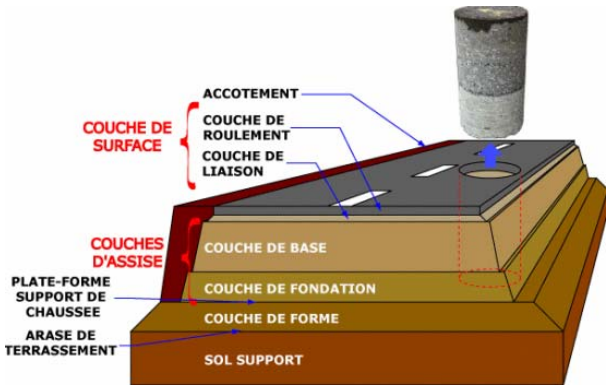
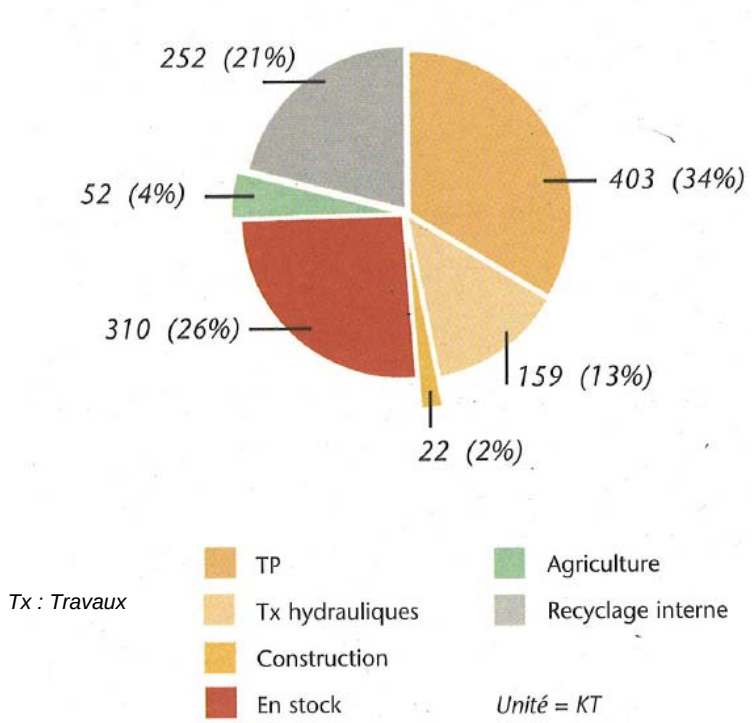



*Figure I-3 : Structure des chaussées : terminologie*




*Tx : Travaux*

*Figure I-4 : Orientations des laitiers d'aciérie de conversion générés en France en 2004 (3)*

Pourtant l'utilisation des laitiers LAC reste assez peu répandue, ce qui a conduit à la constitution de stocks importants. La Figure I-4 présente les filières françaises actuelles d'orientation des laitiers d'aciérie de conversion et fait apparaître la part encore importante (26 %) de laitiers LAC stockés sur site. D'immenses surfaces sont aujourd'hui occupées par des laitiers LAC sur les sites sidérurgiques, pouvant conduire au blocage de certains projets d'agrandissement et générant des coûts de stockage très élevés.

C'est le cas par exemple sur le site de Fos-sur-Mer où plus de 6 millions de tonnes de laitiers se sont accumulées dans les aires de stockage depuis la mise en service de l'aciérie et peuvent être potentiellement valorisées (15). Plus généralement, c'est également le cas en Europe, où 35 % des laitiers d'aciérie produits (LAC et LAE) sont stocké sur site. L'Allemagne fait figure d'exception en valorisant 93 % de sa production de laitiers d'aciérie (LAC et LAE) (16).

Ce contexte explique la volonté des aciéristes à valoriser leurs sous-produits dans le but d'économiser le coût de leur stockage, voire d'en tirer un profit financier. L'enjeu lié à la réutilisation des laitiers LAC est donc considérable d'un point de vue économique.

*Remarque* : On peut également noter que contrairement au laitier de haut-fourneau, le laitier LAC ne possède pas les caractéristiques permettant sa valorisation comme charge du clinker de ciment Portland (17).

***Comportement à long terme des laitiers LAC valorisés***

Aujourd'hui, le développement de cette activité se heurte à l'absence de données et de réglementation concernant son innocuité environnementale. En effet, les préoccupations environnementales sont de plus en plus présentes et une démarche de validation environnementale, assurant une valorisation maîtrisée des laitiers LAC, est devenue indispensable.

Néanmoins, les efforts de recherche portent encore peu sur les aspects environnementaux de la valorisation des laitiers LAC. Si l'évaluation des propriétés mécaniques a fait l'objet de nombreuses études (18,19), les risques environnementaux, sur le long terme, associés au recyclage des laitiers LAC dans certaines filières sont actuellement peu connus. Au niveau international, la caractérisation de leur impact environnemental n'a fait l'objet que de rares études s'appuyant généralement sur des essais de lixiviation conventionnels (mise en contact des laitiers LAC avec une solution), à l'échelle du laboratoire et à court terme, qui permettent difficilement de prévoir les effets potentiels sur les eaux souterraines et les sols en situation réelle dans les ouvrages (par exemple, les effets induits par les eaux de ruissellement dans les chaussées).

La connaissance du **comportement à long terme** des laitiers LAC valorisés et de leurs **impacts sur les milieux** constitue donc un enjeu important (20). La notion de « comportement » peut se définir comme étant la manière dont un déchet ou plus généralement une matrice évolue sous l'influence de contraintes extérieures et relargue ou non ses constituants, dont certains peuvent être toxiques. La notion « d'impacts sur les milieux » concerne les effets positifs et négatifs, qui résultent de la mise en

contact des constituants relargués par un déchet avec les différents milieux environnants vivants (faune, flore, micro-organismes) ou non (eau, sol, air).

Les outils d'évaluation environnementale se sont progressivement adaptés à la connaissance et à la prédiction du comportement à long terme des déchets. La norme européenne EN 12 920 (CEN, 2006) propose une méthodologie en plusieurs étapes qui s'applique à n'importe quel type de déchet :

- Etape 1 : Caractérisation du déchet.

Elle consiste à déterminer les éléments potentiellement polluants, à prendre en compte et à identifier leur spéciation (leur forme chimique) et à déterminer la composition chimique et minéralogique du déchet, sa structure et ses propriétés susceptibles d'intervenir sur son mode d'altération.

- Etape 2 : Description du scénario.

L'objectif est ici de définir l'ensemble des conditions imposées par le milieu extérieur (pluie, température …).

- Etape 3 : Recherche des mécanismes d'altération.

Cette étape consiste à identifier les interactions entre le déchet et le milieu dans les conditions telles que spécifiées dans le scénario ainsi que l'émission de polluants associée.

- Etape 4 : Modélisation du comportement.

L'objectif de cette étape est de formaliser un modèle de comportement permettant de prédire le comportement à long terme du déchet étudié, selon le scénario considéré.

- Etape 5 : Validation expérimentale sur site.

Le modèle défini dans l'étape précédente doit subir une démarche de validation « en conditions réelles d'exposition », les plus proches possible du scénario visé car il est très difficile, voir impossible, de reproduire ou de simuler à l'échelle du laboratoire toutes les conditions réelles d'exposition du déchet. Cette démarche de validation se base sur des tests à plus grandes échelles (chantiers ou routes tests) ou la recherche d'analogues naturels et/ou archéologiques.

- Etape 6 : Conclusion sur le comportement à long terme d'un déchet dans un scénario donné.

## Objectifs et méthodologie de la thèse

Notre étude s'inscrit dans cette méthodologie et se consacre plus précisément à l'étude du terme « source », c'est-à-dire le laitier LAC lui-même. L'objectif principal est de quantifier et d'expliquer le **comportement à la lixiviation** d'un grain de laitier LAC, c'est-à-dire son altération lors du contact avec une phase liquide (l'eau) et le relargage éventuel de ses éléments. La compréhension du comportement à la lixiviation passe par l'identification des mécanismes physico-chimiques qui régissent, au sein même de la matrice solide, la mobilité et le transfert des éléments potentiellement polluants (on parle de mécanismes de rétention et de relargage des éléments). Par exemple, un élément métallique retenu à la surface d'une phase minéralogique stable au cours de la lixiviation (par

physisorption, chimisorption, complexation ou précipitation de surface) est plus rapidement mis en solution que s'il est inséré dans le réseau cristallographique de la phase (Figure I-5).

Notre attention s'est portée préférentiellement sur les constituants des laitiers LAC potentiellement toxiques. Parmi eux, deux métaux, le chrome (Cr) et le vanadium (V) présentent les concentrations les plus élevées. Ces deux éléments restent présents à l'état de traces dans les laitiers LAC mais ils ont cependant un pouvoir polluant non négligeable. Cette thèse porte donc plus particulièrement sur le devenir du chrome et du vanadium, deux éléments traces métalliques contenus dans les laitiers LAC et éventuellement mobilisables lors de la lixiviation.

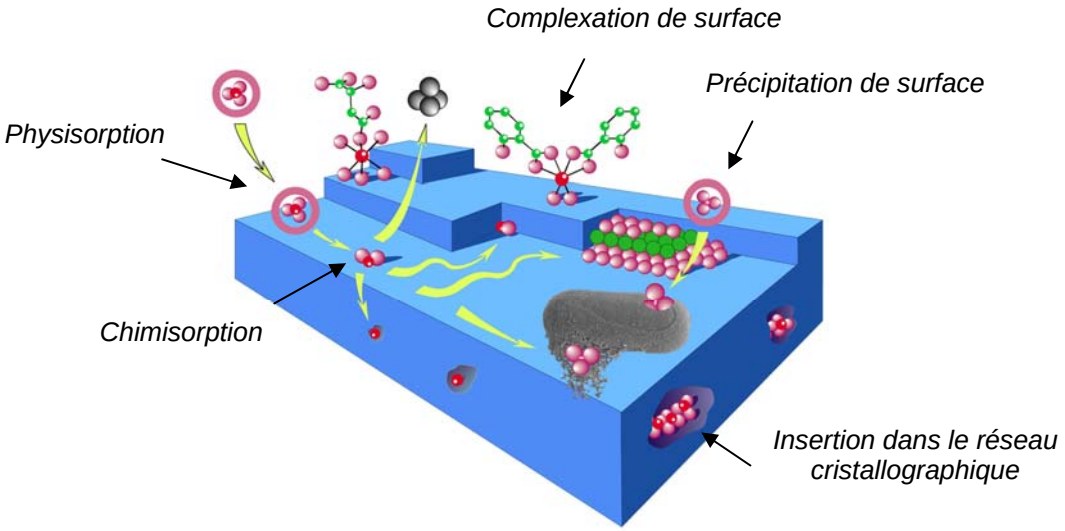



*Figure I-5 : Modes de rétention d'un élément métallique au sein d'une phase minéralogique (d'après Manceau et al., 2002 (21))*

L'originalité de cette thèse réside dans l'application des compétences en cristallochimie que possède l'équipe *Physico-chimie des Interfaces* du CEREGE au « domaine des déchets ». Une analyse cristallochimique fine de la phase solide vise en effet à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'altération des laitiers LAC.

Notre ambition est d'améliorer la compréhension générale du comportement à la lixiviation des laitiers LAC. Cette étude constitue une étape importante dans la connaissance de ce granulat artificiel, qui permettra à terme de valider des conditions d'utilisation définies ou à définir dans des domaines où les exigences en terme d'innocuité environnementale sont élevées.

La démarche développée dans cette thèse recouvre les étapes 1, 3 et 4 de la norme européenne EN 12 920 (CEN, 2006) (décrite ci-dessus) et aborde également l'étape 5. Elle offre ainsi les clefs permettant d'aborder les étapes finales de la norme.

***Méthodologie***

Afin d'identifier les mécanismes de rétention et de relargage des éléments du laitier LAC, notre démarche s'oriente vers :

- L'étude à l'échelle moléculaire de la **spéciation** des éléments (c'est à dire leur forme chimique) et de son évolution au cours de la lixiviation.
- L'étude des cinétiques et des modes d'altération des phases minéralogiques qui composent le laitier LAC. En effet, le relargage d'un élément est tributaire de l'évolution de **sa (ses) phase(s) porteuse(s)**.

L'étude de la spéciation du chrome et du vanadium dans les laitiers LAC permet également d'évaluer leur caractère toxique. En effet, la toxicité des métaux dépend non seulement de leur concentration totale mais également de leur spéciation. A titre d'exemple, le chrome hexavalent ($Cr^{6+}$) est très toxique alors que le chrome trivalent ($Cr^{3+}$) est lui très peu toxique (22,23). Notre attention s'est donc portée sur le(s) degré(s) d'oxydation, le(s) phase(s) porteuse(s) et le(s) environnement(s) atomique(s) du chrome et du vanadium, avant et après lixiviation des laitiers LAC.

Etant donné la complexité du matériau et les faibles teneurs des éléments cibles, des outils performants et de grande sensibilité doivent être utilisés. Notre étude structurale est réalisée à l'aide de techniques complémentaires et multi-échelles, de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique. Les techniques utilisées incluent :

- Des techniques classiques de la minéralogie comme la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage couplé à l'analyse chimique (MEB-EDS).
- Des techniques plus innovantes à l'échelle du laboratoire permettant de réaliser des microanalyses à l'aide d'un faisceau de rayons X focalisé à l'échelle du micromètre. Il s'agit de la micro-diffraction des rayons X (µ-DRX) et de la micro-spectroscopie de fluorescence X (µ-XRF).
- Des techniques utilisant le rayonnement synchrotron, comme la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS, EXAFS et XANES), la micro-spectroscopie d'absorption X (µ-XANES) et la micro-spectroscopie de fluorescence X (µ-SXRF).

Nous avons étudié le comportement à la lixiviation des laitiers LAC lors de tests de lixiviation **à l'échelle du laboratoire** ainsi que lors de l'altération en **lysimètre**. Les essais de lixiviation en laboratoire, statique ou dynamique, ne visent pas à reproduire le comportement du laitier LAC en conditions réelles d'expositions, mais à altérer ce matériau dans des conditions favorisant l'altération (ex. rapport liquide sur solide L/S élevé), afin de mettre à jour les mécanismes réactionnels mis en jeu. Ils visent également à identifier les paramètres qui influencent l'altération et le relargage des éléments. Le lysimètre est une grande cuve soumise aux conditions climatiques extérieures qui propose une échelle d'investigation supérieure à celle du laboratoire, et permet de s'approcher des conditions réelles d'exposition du laitier LAC sur site.

Tout l'enjeu de cette thèse consiste à confronter les résultats obtenus en laboratoire à petite échelle et en conditions saturées aux résultats obtenus à l'échelle pilote, sous des conditions atmosphériques et insaturées. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont-ils comparables à petite (échelle du laboratoire) et à grande échelle (échelle « réelle ») ?

L'objectif final de cette thèse est d'initier et de valider un premier modèle géochimique reproduisant le comportement à la lixiviation des laitiers LAC (à l'échelle du laboratoire), à l'aide du code de calcul CHESS (24). Ce modèle doit permettre de simuler l'évolution de la matrice solide, notamment l'évolution des phases minéralogiques porteuses du chrome et du vanadium, et de calculer l'émission des flux de polluants. Il sera d'autant plus robuste que la compréhension des mécanismes d'altération sera avancée car une caractérisation fine du matériau permet de définir des équations fiables à la base du modèle.

L'étape de validation de ce modèle repose sur l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus : courbes de relargage des éléments et données cristallochimiques du laitier LAC altéré (dissolution et précipitation des phases primaires et secondaires). La modélisation géochimique permet ainsi de croiser les informations concernant le système aqueux, récepteur des éléments relargués et celles concernant le système solide (laitier LAC), émetteur des éléments en solution. Elle permet de valider ou d'infirmer les hypothèses expérimentales émises par rapport aux lois de la thermodynamique.

Le modèle géochimique construit dans le cadre de cette thèse pourra être validé par les résultats des essais de laboratoire (en se basant sur les résultats de la caractérisation cristallochimique des laitiers LAC), et il pourra également être testé sur des résultats obtenus à l'échelle pilote (en lysimètre). Cet aspect est important car la modélisation géochimique est un outil essentiel au transfert d'échelles. A terme, le modèle géochimique construit doit pouvoir prétendre à l'extrapolation du comportement à la lixiviation des laitiers LAC, extrapolation dans l'espace et également dans le temps. Un tel modèle vise à évaluer le comportement à long terme des laitiers LAC valorisés comme granulats dans les sous-couches routières et l'impact environnemental associé.

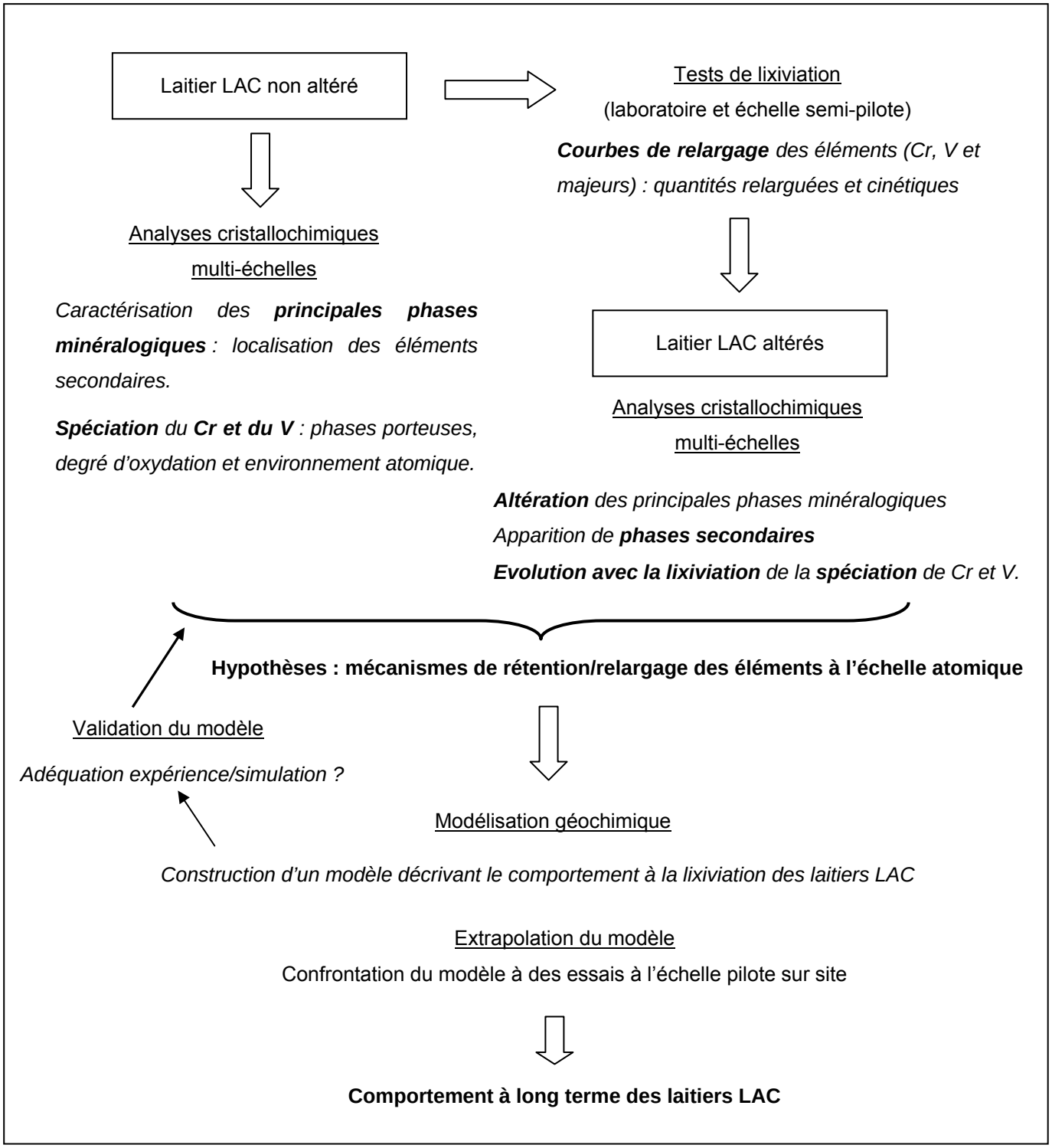



*Figure I-6 : Méthodologie de la thèse*

# CHAPITRE II

# MATÉRIEL & MÉTHODES

# CHAPITRE II. MATERIEL & METHODES

## A. LES LAITIERS D'ACIERIE DE CONVERSION (LAC)

### 1. Echantillons analysés

#### 1.1 Origine

Les laitiers LAC étudiés proviennent du convertisseur de type Linz-Donawitz (LD) de l'aciérie autrichienne VOEST-VAI à Linz, où ils sont restés de 3 à 6 mois sur une aire de stockage. Ils nous ont été fournis par le **L**aboratoire **C**entral des **P**onts et **C**haussées (LCPC) de Nantes qui les a précédemment utilisés dans le cadre du programme européen de recherche SESAR (SteEl Slag roAd and enviRonment) (25) dont le but était l'élaboration d'une approche rationnelle pour la définition de «règles pour un bon usage» des laitiers LAC en construction routière. Lors de ce programme, ces laitiers LAC sont restés environ 2 ans dans un casier lysimétrique soumis aux conditions climatiques extérieures (température, précipitations). Nous avons sélectionné ces laitiers LAC afin de compléter les données obtenus lors leur altération en lysimètre par une caractérisation cristallochimique fine et une étude de leur comportement à la lixiviation à l'échelle du laboratoire.

#### 1.2 Granulométrie

Le lot initial de 200 kg a été divisé en lots de 6.25 kg après 5 divisions par quartage. Ce protocole d'échantillonnage par quartage permet de sélectionner un lot de grains de LAC représentatif du lot initial. Le laitier LAC se présente sous la forme de granulats cristallisés dont la granulométrie est très variée (Figure II-1).

*Figure II-1 : Grains de laitiers LAC provenant du lot étudié*

Le Tableau I-1 présente la distribution en taille des grains des laitiers LAC étudiés. Cette distribution est cohérente par rapport à celle de laitiers LAC provenant de diverses aciéries américaines (17 lots différents) (9).

*Tableau II-1 : Distribution en taille des grains de laitiers LAC (lot de 6.25 kg)*

| Classe granulométrique | Taille des grains | % massique |
|---|---|---|
| 1 | > 2 mm | 66.8 |
| 2 | 500 µm – 2 mm | 23.7 |
| 3 | 200 – 500 µm | 4.8 |
| 4 | 80 – 200 µm | 3 |
| 5 | < 80 µm | 1.7 |

## 2. Caractéristiques géotechniques et instabilité dimensionnelle

Les laitiers LAC présentent un certain nombre de caractéristiques particulièrement intéressantes pour une utilisation dans le domaine routier (14) (Tableau II-2).

On peut citer le très bon coefficient de polissage accéléré (CPA) des laitiers LAC généré par leurs microrugosités et densité élevées. Le CPA, établi selon un protocole d'essai normalisé, caractérise l'aptitude des gravillons routiers à se polir sous l'effet du trafic. Ses valeurs habituelles varient entre 0.35 (faible résistance) et 0.75 (forte résistance). Les granulats recherchés en revêtement routiers sont ceux qui résistent le mieux au polissage avec un CPA élevé.

Les laitiers LAC possèdent également une résistance élevée telle qu'en atteste les mesures des coefficients Los Angeles (LA) et MicroDeval (MDE). Le coefficient LA, exprimé en %, caractérise la résistance d'un granulat soumis aux chocs normalisés de boulets. Ses valeurs habituelles varient de 10 (très résistant) à 90 (peu résistant). Le coefficient MDE, également exprimé en %, caractérise la résistance à l'usure d'un granulat suivant un protocole d'essai normalisé. Ses valeurs habituelles varient de 8 (forte résistance) à 40 (faible résistance).

Ces propriétés autorisent l'emploi des laitiers LAC en couches de roulement, sur réseau routier peu et fortement fréquenté.

Il faut également noter la bonne résistance à la compression des laitiers LAC (Rc, mesurée par rupture d'éprouvette selon un protocole normalisé), proche de celle du granit ainsi que leur bon coefficient d'aplatissement (A) qui leur confère un avantage en matière de sécurité pour la réalisation de couches de roulement (26). Le coefficient A (en %) permet d'indiquer la forme plus ou moins aplatie des granulats selon un protocole d'essai normalisé.

*Tableau II-2 : Caractéristiques géotechniques des laitiers LAC*

| Caractéristique | Unité | Laitier LAC |
|---|---|---|
| Coefficient de polissage accéléré (CPA) | | 0.45-0.65 |
| Résistance à la fragmentation (LA) | % | 9-20 |
| Résistance à l'usure (MDE) | % | 6-12 |
| Résistance à la compression (Rc) | MPa | 80 |
| Coefficient d'aplatissement (A) | % | 5 |
| Densité | $g/cm^3$ | 3.2-3.7 |

La densité des laitiers LAC est très élevée. Elle est supérieure à 3 $t/m^3$, ce qui correspond à une augmentation de 30% environ par rapport aux granulats naturels (Basalte 2.8-3.1 $g/cm^3$, Granite 2.6-2.8 $g/cm^3$ (27)). Cette forte densité peut poser des problèmes d'ordre économiques liés au transport coûteux. La réutilisation des laitiers LAC se développe donc à l'échelle régionale des sites de production.

La forte teneur en oxyde de fer et la structure compacte des laitiers LAC (c'est-à-dire leur faible porosité) sont à l'origine de leur forte densité (Tableau II-3). Chavepeyr et al. (28) ont montré que les grains de laitier LAC prélevés dans le convertisseur ont une porosité ouverte pratiquement nulle en surface, mais qui augmente pour les grains prélevés sur une aire de stockage.

*Tableau II-3 Porosités de laitiers LAC (28)*

| | Laitier prélevé sur parc (fraction 8/40 mm) | Laitier prélevé dans le convertisseur |
|---|---|---|
| Porosité totale (%) | 10.6 | 1.3 |
| Porosité ouverte (%) | 7.1 | |
| Porosité fermée (%) | 3.5 | |

Nous avons vu dans le chapitre I, que malgré de très bonnes caractéristiques géotechniques, la réutilisation des laitiers LAC dans le domaine routier a été freinée par des problèmes de gonflements. L'instabilité dimensionnelle des laitiers LAC est causée par la présence de chaux libre (CaO) (entre 2 et 10 % en masse (29)) et de magnésie vive (MgO).

L'hydratation de la chaux libre (dispersée en inclusions de 1 à 10 µm) en Portlandite ($Ca(OH)_2$) est désignée comme la principale responsable de cette instabilité volumique car elle s'accompagne d'un doublement de volume : $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ expansif.

L'hydratation de la magnésie vive (MgO) est aussi une cause de l'instabilité dimensionnelle des laitiers LAC. L'expansion volumique est d'ailleurs plus importante (environ 1,3 fois) que celle consécutive à l'hydratation de la chaux, mais sa cinétique est beaucoup plus lente. De plus, il n'existe à ce jour

aucun test fiable pour déterminer le magnésium libre des laitiers. Ainsi, ce problème passe souvent au second plan, derrière les problèmes d'hydratation de la chaux (19).

Des recherches ont été menées afin de mettre au point une méthode de conditionnement du laitier LAC permettant d'éviter l'hydratation tardive de sa chaux libre. L'objectif principal est la baisse de la teneur en chaux libre dans les laitiers LAC à moins de 5 à 6 % massique. La méthode la plus employée, car la plus simple, consiste à stocker les laitiers LAC à l'air ambiant, afin que la chaux libre s'hydrate naturellement en Portlandite. Pour accélérer cette hydratation, les laitiers LAC sont généralement concassés (cela permet de libérer les inclusions de chaux libre) et arrosés d'eau (de préférence chaude) (14). Mais le stockage est contraignant en terme de temps et d'espace, produit des fines (grains très fins) qui sont ensuite difficilement valorisables et ne suffit pas à stabiliser entièrement les laitiers LAC. En Allemagne et en Belgique, les laitiers LAC sont sélectionnés dès leur sortie du convertisseur en fonction de leur teneur en chaux libre (7). Des traitements du laitier liquide ont aussi été développés en Allemagne. Ils sont efficaces mais restent lourds à mettre en œuvre et coûteux, ce qui diminue la compétitivité des laitiers LAC sur le marché des granulats (7).

*Remarque* : Les projets de normes européennes PR EN 13043 et PR EN13242 imposent des critères de stabilité volumique des laitiers d'aciérie (de conversion et électrique) lors d'usages bien définis.

## 3. Composition chimique

### 3.1 Les éléments majeurs et secondaires

Le Tableau II-4 présente une synthèse des compositions chimiques de laitiers LAC de diverses origines et les compare à celle du laitier LAC étudié. Elles diffèrent sensiblement du fait de la variété des fontes traitées et des techniques d'affinage des aciéries. On peut cependant noter que les laitiers LAC se composent principalement de calcium (Ca), de fer (Fe) et de silicium (Si). Le manganèse (Mn), le magnésium (Mg), l'aluminium (Al), le phosphore (P) et le titane (Ti) sont également présents à des teneurs significatives (Figure II-2). On les nomme « les éléments secondaires ».

Le Tableau II-4 indique que les laitiers autrichiens étudiés ont une composition chimique (en éléments majeurs et secondaires) représentative des laitiers LAC produits de part le monde.

*Remarque :* Les résultats des analyses (les teneurs totales des éléments) sont exprimés arbitrairement sous forme d'oxydes. Dans la suite du texte, les différents éléments seront mentionnés par leur symbole chimique.

*Tableau II-4 : Composition chimique de laitiers LAC (majeurs et secondaires, % massiques)*

| Origine | Référence | CaO | $Fe_{total}$ | $SiO_2$ | MnO | MgO | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Autriche | LAC étudié* | 41.4 | 21.8 | 12.5 | 6.1 | 4.4 | 2.5 | 0.8 | 1.1 |
| Synthèse | Min/Max | 31.7/58 | 14/30 | 8.4/18 | 2/10 | 1.5/12.5 | 0.7/4.7 | 0.34/1.1 | 0.9/ |
| Autriche | (30) | 36.4-46.9 | 15.8-29 | 8.4-17 | 4.2-6.7 | 1.5-7.4 | 0.7-4.7 | 0.34-1.1 | 0.9-1.5 |
| France | (29) | 40-50 | 15-25 | 10-12 | 5-7 | 2-8 | 1-2 | NC | 2-33 |
| France | (28) | 46-48.5 | 15.2 | 16-17 | 5.5-6 | 2.6-2.9 | 0.74-1.1 | NC | 2.4-2.6 |
| Europe | (7) | 45-55 | 14-20 | 12-18 | <5 | <3 | <3 | NC | <2 |
| Europe | (7) | 42-50 | 15-20 | 12-15 | <5 | 5-8 | <3 | NC | <2 |
| Europe | (31) | 31.7 | 24.8 | 9.1 | 3.4 | 6.0 | 1.6 | NC | NC |
| Japon | (11) | 44.3 | 17.5 | 13.8 | 5.3 | 6.4 | 1.5 | NC | NC |
| Taïwan | (32) | 45-52 | 16-28 | 13-16 | 4-7 | 4-6 | 0.9-1.7 | 0.4-0.9 | NC |
| Chine | (11) | 34-48 | 17-27 | 9-15 | 1.5-6 | 2.5-10 | 0.9-2.8 | NC | 0.9 |
| Etats-Unis | (9) | 40-50 | 15-30 | 10-15 | 5-10 | 5-10 | 2 | NC | 1-3 |
| Brésil | (12) | 35-58 | 14-28 | 11-15.5 | 2-7 | 5.5-12.5 | 0.8-4 | NC | NC |

**Grains > 2 mm. Analyses réalisées par le CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques). Une fusion de l'échantillon avec $LiBO_2$ et dissolution par $HNO_3$ est réalisée avant analyse par ICP-AES.*

***NC : non communiqué*

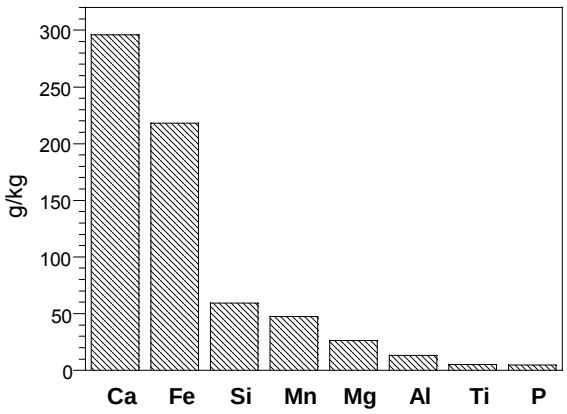



*Figure II-2 : Composition chimique des laitiers LAC étudiés (majeurs et secondaires, g/kg)*

En pratique, plusieurs indices sidérurgiques caractérisent un laitier (33) :

- l'indice de basicité (IB) : $\frac{\%CaO}{\%SiO_2}$ ou $\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2}$

- l'indice de laitier (IL) : $\frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}$

Les laitiers LAC étudiés présentent un indice de basicité (IB) de 3.7 et un indice de laitier (IL) de 3.0, valeurs qui appartiennent aux gammes d'indices habituelles (Tableau II-4).

La composition chimique des laitiers LAC est directement liée aux réactions qui ont lieu à l'intérieur du convertisseur pendant l'affinage. Ces réactions sont extrêmement complexes et souvent très rapides, dans un milieu hétérogène en constante évolution chimique et thermique à des températures entre 1300 et 2200 °C (Figure II-3). Seuls quelques aspects physico-chimiques de l'affinage seront abordés dans ce chapitre.

L'objectif principal de l'affinage de la fonte est de contrôler la teneur en carbone de l'acier produit. Lors de la réaction de décarburation, le carbone dissous dans le bain métallique se combine à l'oxygène. Parallèlement, l'affinage permet aussi d'éliminer les impuretés présentes dans la fonte telles que Si, Mn et P par oxydation avec l'oxygène insufflé (Tableau II-5). La réaction suivante propose un schéma simplifié de l'affinage (34) :

$$(C+Si+Mn+P+Fe) + \text{oxygène} \rightarrow CO_{(g)} + [SiO_2 + MnO + FeO + P_2O_5]$$

avec (X) espèce dissoute dans le métal et [X] espèce présente dans le laitier.

*Tableau II-5 : Composition moyenne des fontes affinées à l'oxygène (4)*

| | % massique | | |
|---|---|---|---|
| Fontes hématites | Mn | Si | P |
| Allemagne | 0.279 | 0.489 | 0.078 |
| Autriche | 0.945 | 0.693 | 0.087 |
| France | 0.194 | 0.420 | 0.077 |
| Royaume-Uni | 0.411 | 0.523 | 0.08 |

L'enfournement du convertisseur comprend des matières métalliques (fonte, ferrailles) et des additions servant à former le laitier et à régler la température du bain (chaux, dolomie, $Al_2O_3$…). L'oxydation des éléments de la fonte par l'oxygène pur et la formation du laitier dégagent une quantité d'énergie bien supérieure à celle qui est nécessaire pour amener l'acier à la température de coulée. On utilise généralement la fusion des ferrailles pour absorber l'énergie excédentaire. Elles fournissent donc une partie importante du fer de l'acier final mais elles apportent en même temps des impuretés dans le bain. La chaux (CaO) permet de favoriser la fixation des éléments parasites dans le laitier.

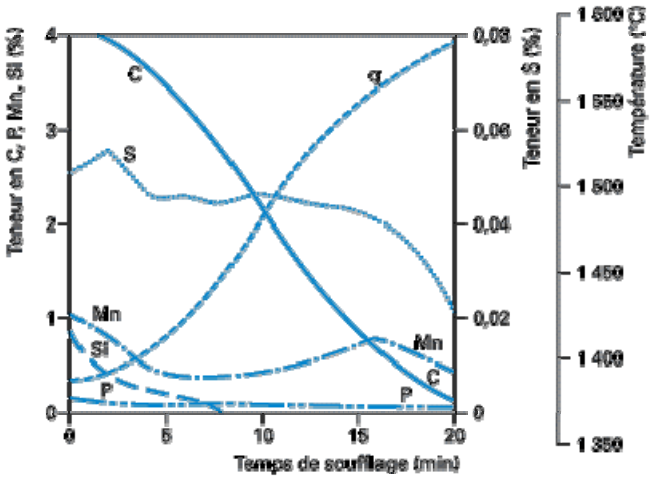



*Figure II-3 : Evolution de la composition et de la température du bain en cours d'affinage (4)*

Parmi les éléments en quantités notables dans la fonte, le Si est celui qui présente le plus d'affinité pour l'oxygène si bien qu'une réaction de désiliciation se produit dans les cinq premières minutes du soufflage. La silice ($SiO_2$) ainsi produite réagit avec la chaux et les oxydes de Fe et de Mn pour former les constituants du laitier LAC.

Suivant la conduite de l'opération, une partie du $Fe^{2+}$ va continuer à s'oxyder et à passer dans le laitier sous forme d'ions $Fe^{3+}$. En dehors de leur apport naturel par les minerais de fer, il est procédé intentionnellement à des additions de minerai de Mn au niveau du haut fourneau afin d'enrichir la fonte en Mn à la demande des aciéristes et limiter l'usure des briques réfractaires.

Afin de diminuer l'usure du garnissage réfractaire du convertisseur, de la chaux magnésienne ou de la dolomie (carbonates de Ca et de Mg) sont également injectées dans l'objectif de réduire l'acidité du laitier (35). Ainsi, la teneur en MgO peut varier fortement d'un laitier à l'autre (Tableau II-4). Les laitiers LAC étudiés ont une teneur en MgO intermédiaire.

La réaction de déphosphoration a été longuement étudiée (35,36) car la demande en acier pauvre en P, de meilleure performance mécanique, s'est accrue depuis le début des années 1990. La réaction de déphosphoration peut s'écrire simplement :

$$2\,(P) + 5\,(O) \rightarrow [P_2O_5].$$

Afin d'obtenir un acier à faible teneur en P, la basicité du laitier (%CaO / %$SiO_2$) doit être élevée. Une forte basicité est obtenue avec une bonne dissolution de la chaux dans le laitier, ainsi qu'une faible teneur en $Al_2O_3$ et MgO (37). Par ailleurs, la réaction de déphosphoration est liée à l'oxygène dissous dans le métal, qui lui même est en relation avec la quantité d'oxydes de fer contenus dans le laitier. Ainsi, la teneur finale en P de l'acier est d'autant plus basse que le laitier est riche en Fe.

### 3.2 Les éléments traces

Afin d'identifier pleinement tous les éléments constitutifs des laitiers LAC potentiellement mobiles et toxiques, il faut également s'intéresser aux éléments présents à l'état de traces. Il s'agit principalement des métaux et des métalloïdes.

Les données de la littérature concernant les teneurs des éléments présents en traces dans les laitiers LAC sont plus rares. On peut citer l'étude très complète de Proctor et al. (Etats-Unis) (9) réalisée à partir de 17 laitiers LAC de diverses origines et celle de Larm et al. (Allemagne) (38).

Le Tableau II-6 présente les teneurs en éléments traces dans le laitier LAC étudié et les compare à celles d'autres laitiers LAC (USA, Allemagne) ainsi qu'aux teneurs dans les systèmes naturels (sols, matériaux naturels).

Les teneurs en chrome (Cr, 2400 mg/kg) et en vanadium (V, 690 mg/kg), métaux lourds potentiellement toxiques (voir le chapitre V), sont les teneurs les plus élevées (parmi les éléments traces) et dépassent les concentrations enregistrées dans les sols et les matériaux naturels utilisés dans le domaine routier. Nous avons donc décidé d'accentuer prioritairement notre étude sur la spéciation de ces deux éléments. Les laitiers autrichiens étudiés ont des concentrations en Cr et V qui sont représentatives des laitiers LAC américains et européens.

Le Cr est présent dans la fonte et est introduit principalement dans le haut-fourneau par l'intermédiaire des minerais. Le vanadium est principalement introduit via l'enfournement des ferrailles dans le convertisseur (39) mais est également présent dans la fonte (après l'addition d'Ilménite, $FeTiO_3$, contenant du V dans le haut-fourneau (40)).

La teneur en soufre (S) dans les laitiers LAC est également élevée (Tableau II-6). Lors de l'affinage, la réaction de désulfuration est importante car les exigences qualité de l'acier se sont accrues et, comme pour le P, imposent de faibles teneurs en S (Figure II-3). La teneur en S dans le laitier LAC dépend de la composition de la fonte et des ferrailles introduites ainsi que de la qualité de l'affinage (37).

Les autres éléments sont seulement présents à de très faibles teneurs. Dans le cadre de cette thèse, notre attention ne se portera donc pas particulièrement sur la spéciation des éléments cités ci-dessus.

On peut cependant noter que le baryum (Ba) est présent à une teneur de plus de 200 mg/kg. Cet élément (Z=56, M=137,3 g/mol) est toxique après une ingestion importante (41).

Les métaux et métalloïdes tels As, Cd, Cu, Pb, connus pour leur caractère toxique, ne sont pas détectés dans les laitiers LAC ou seulement à de très faibles teneurs (voir en Annexe 1).

*Tableau II-6 : Composition chimique de laitiers LAC (traces, mg/kg)*

| | Origine | | | | | Ecorce terrestre (33) | Sols (USA) (9) | Matériaux naturels (42)*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Autriche LAC étudié | USA (9), N=17 | | Allemagne (38) | Autriche (30) | | | |
| | >2 mm* | Min<br>Max | Moy<br>SD | Moy/Max | Min/Max | Moy | Moy<br>SD | Min<br>Max |
| Cr | 2400 | 440<br>2000 | 1271<br>391 | 2050/3420 | 550/6150 | 250 | 54<br>57 | 20<br>331 |
| V | 690 | 430<br>1700 | 992<br>318 | 300/600 | | | 81<br>78 | 17<br>282 |
| S | 660 | 440<br>5000 | 1112<br>1120 | 1000/2000 | 300/1400 | | | ND<br>2000 |
| Ba | 223 | 24<br>260 | 75<br>62 | | | | 588<br>520 | 368<br>857 |
| Sr | 152 | | | | | | | 72<br>760 |
| Nb | 99 | | | | | | | |
| Cd | ND** | 0.8<br>15 | 2.5<br>4.1 | <1 / <1 | | | ND | 0.08<br>0.28 |
| Cu | 26.2 | 12<br>120 | 30<br>24 | 30/50 | | 45 | 25<br>28 | 11.5<br>62.8 |
| F | 11 | | | | | | | |
| Mo | 9.6 | 0.8<br>73 | 11<br>22 | 20/80 | | 1 | 0.97<br>1.3 | |
| Ni | 10.3 | 2.1<br>10 | 4.9<br>2.5 | 4/9 | | 80 | 19<br>19 | 3<br>39 |
| Pb | 4.7 | 2.4<br>330 | 50<br>89 | 6/8 | | 15 | 19<br>13 | 3.3<br>11 |
| Se | 0.17 | 7.5<br>25 | 15<br>7.4 | <1 / <1 | | | 555<br>749 | |
| W | 68.2 | | | | | 1 | | |
| Zn | 26.2 | 8.5<br>150 | 46<br>39 | 60/150 | | 65 | 60<br>45 | 38.5<br>114 |

***Taille des grains > 2mm.*

***ND : non détecté, Moy., Min/Max : valeur moyenne, minimale et maximale, SD : écart type*

**** Sable, graviers*

### 3.3 Influence de la granulométrie

La composition chimique des laitiers LAC étudiés a été déterminée pour chaque classe de tailles de grains définies dans le Tableau II-1. Le détail des analyses est disponible en Annexe 1. Les teneurs en Ca, Fe, Mn et Ti augmentent avec la taille des grains, et celles de Si, Mg, P et Al n'évoluent pas ou peu. Les fines semblent concentrer seulement le Zn et le S. La Figure II-4 indique que le Cr et le V (les deux éléments qui nous intéressent particulièrement) sont présents à de plus fortes teneurs dans les grains supérieurs à 2 mm. A partir de cette observation et pour des raisons pratiques (mise en

œuvre des analyses cristallochimiques), nous avons sélectionné pour analyses les grains de laitier LAC supérieurs à 2 mm.

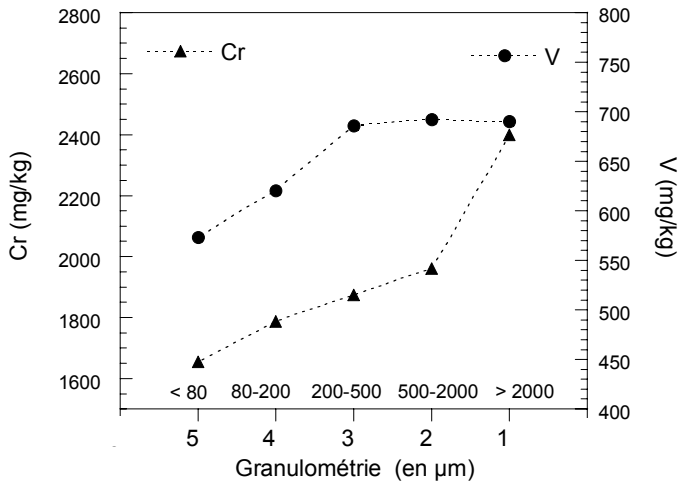



*Figure II-4 : Teneurs en Cr et V en fonction de la taille des grains de laitier LAC. Les différentes classes granulométriques (1 à 5) sont définies dans le Tableau II-1*

## B. TESTS DE LIXIVIATIONS

### 1. Rappels terminologiques

La *lixiviation* est définie dans la norme française NF X-31-210 comme étant l'extraction liquide/solide dans des conditions définies, d'un échantillon solide par une solution aqueuse.

Le terme « *lixiviat ou éluat* » désigne la solution contenant les éléments solubilisés au cours de l'essai, laquelle est soumise à l'analyse chimique.

Le « *lixiviant ou solution lixiviante* » constitue le milieu chimique (variable ou non) de l'essai de lixiviation. En conditions réelles d'exposition, l'eau est considérée comme le vecteur principal de transport vers le milieu extérieur des éléments contenus dans une matrice solide.

Un *test de lixiviation* permet de quantifier le relargage des éléments contenus dans une matrice solide et d'identifier les paramètres essentiels le contrôlant. Une centaine de tests de lixiviation est référencée dans la littérature (43) : chaque test est élaboré en fonction d'un objectif précis, du déchet considéré et de l'influence du paramètre étudiée (44).

Un test de *lixiviation statique* (ou *test batch*) permet de mesurer les éléments relargués lors de la mise en équilibre de la solution lixiviante et du déchet solide étudié. La solution lixiviante n'est pas renouvelée.

Lors d'un test de *lixiviation dynamique*, la solution lixiviante est renouvelée en continu ce qui permet de mieux la contrôler.

Différents tests de lixiviation ont été réalisés lors de cette thèse. Ils permettent de quantifier le relargage des éléments présents dans les laitiers LAC dans des conditions données. Les tests de lixiviation réalisés sont brievement décrits dans les paragraphes suivants.

### 2. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des éléments

Ce test de lixiviation statique, dit « essai ANC », vise à déterminer la capacité de résistance acido-basique d'un déchet vis-à-vis d'une agression extérieure, que l'on nomme la Capacité de Neutralisation Acido-basique (CNA ou ANC en anglais) et à étudier l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques. Rappelons que les essais de lixiviation en laboratoire ne permettent pas de reproduire les conditions réelles d'exposition sur site.

La procédure de ce test normalisé est précisément décrite dans un document de travail publié en 2005, "Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Acid and base neutralization capacity test".

Le matériau broyé (granulométrie < 1 mm) est mis en contact pendant 48 heures avec des solutions acides ou basiques pour un rapport liquide/solide fixé (L/S = 10). Après 48 heures, on détermine si l'état stationnaire est atteint (valeurs de pH stabilisées, $\Delta pH < 0.3$). Les valeurs de pH en fin de test

sont estimées par une titration préliminaire et sont comprises entre le pH naturel des laitiers LAC et pH = 4. Les flacons de lixiviation sont soumis à une agitation mécanique continue (tables d'agitation) pendant toute la durée du test. Le pH est mesuré à t=1h, t=4h, t=24h, t=44h et t=48h. Après 48h, les éluats obtenus sont filtrés à 0,22 µm, acidifiés ($HNO_3$) et soumis à l'analyse par ICP-AES (Jobin-Yvon).

Les résultats obtenus concernent :

- le pH naturel du matériau pour un rapport L/S de 10.
- la capacité de neutralisation acido-basique du matériau.
- la mobilité des éléments en fonction du pH de l'éluat à l'équilibre ou de la quantité d'acide ajoutée.

Ce test est simple à réaliser et permet d'identifier l'influence d'un paramètre essentiel (le pH) sur la solubilisation des éléments. Les résultats préliminaires offerts par ce test se limitent à des conditions expérimentales à l'échelle du laboratoire mais restent cependant riches en informations.

### 3. Test de lixiviation statique à rapport L/S constant

Ce test de lixiviation statique consiste en une mise en contact de grains de laitier LAC (entre 0 et 1 mm) avec une solution lixiviante (eau milli-Q) pour différents rapports L/S (10 ou 100). L'équilibre entre les grains de laitiers LAC et la solution lixiviante peut donc s'établir, et le pH correspond donc au pH naturel des laitiers LAC (pour un rapport L/S donné). Ce test normalisé permet d'étudier l'influence du rapport L/S sur la solubilisation des éléments. Les rapports L/S testés, supérieurs à ceux observés sur site (ex. dans les routes, les rapports L/S observés sont inférieurs à 1), sont parfois assimilés à une altération accélérée du matériau lixivié. Mais cette approche reste fortement discutée. Dans le cadre de cette thèse, les résultats de ce test serviront essentiellement à initier et à valider le modèle géochimique (voir chapitre VI).

Les flacons de lixiviation sont soumis à une agitation mécanique continue pendant toute la durée du test (15 ou 31 jours). Des prélèvements, de faibles volumes, sont réalisés à intervalle de temps régulier et le pH et la conductivité sont mesurés. Après chaque prélèvement, un volume d'eau milli-Q égal au volume du prélèvement est ajouté afin de maintenir un rapport L/S constant. Les éluats prélevés sont filtrés à 0.22 µm, acidifiés ($HNO_3$) et soumis à l'analyse par ICP-AES. Pour les éléments dont les teneurs dans les éluats dépassent les limites de détection de l'ICP-AES, les cinétiques de relargage sont ainsi obtenues pour différent rapport L/S.

Le potentiel Redox des éluats est évalué par la mesure d'un potentiel d'électrode (électrode Pt de mesure et électrode Calomel de référence). Seule une information qualitative sur les conditions d'oxydoréduction du milieu est obtenue. En effet, il est très difficile de mesurer précisément un potentiel lorsque aucun couple Redox n'est présent en quantité suffisante dans la solution et du fait de la faible sensibilité des électrodes (45). Le potentiel d'électrode mesuré est compris entre 20 et 80 mV,

ce qui correspond à pH basique à un milieu faiblement oxydant, Les flacons utilisés n'étant pas totalement hermétiques, le potentiel mesuré a tendance à augmenter légèrement au cours du test.

Les conditions expérimentales de ces tests, ainsi que le pH et la conductivité mesurés dans les éluats en fin de test, sont présentés dans le Tableau II-7.

*Tableau II-7 : Conditions expérimentales des tests statiques à rapport L/S constant et caractéristiques des éluats (pH, conductivité) en fin de test*

| Rapport L/S | Durée (jours) | Masse laitier (g) | Volume solution (ml) | pH | Conductivité (µS/cm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 15 | 100 | 1000 | 11.84 | 1443 |
| 100 | 30 | 10 | 1000 | 11.45 | 628 |

## 4. Le CTG-Leachcrete : un test de lixiviation dynamique

### 4.1 Principe

La principale difficulté lors de l'étude du relargage d'éléments traces (tels le Cr et le V dans les laitiers LAC) réside dans les faibles quantités relarguées, souvent inférieures aux limites de détection analytique. Les bons résultats du dispositif de lixiviation dynamique développé par E. Moudilou (46,47) pour le suivi du relargage des métaux traces dans les ciments, nous ont incité à utiliser ce système. Le dispositif utilisé est baptisé CTG-Leachcrete et dérive du principe du soxhlet. Il présente deux avantages principaux :

- Le renouvellement continu et rapide de la solution lixiviante crée un déséquilibre permanent entre la solution lixiviante et la solution interstitielle du matériau lixivié ce qui augmente le gradient de concentration. Ce déséquilibre conduit généralement à une accélération de l'altération et du relargage des éléments.

- Le dispositif permet une accumulation des quantités relarguées et optimise ainsi les analyses quantitatives des éléments traces relargués.

Ce test permet donc de reproduire des conditions de lixiviation dynamique et d'obtenir des grains de laitiers LAC dont l'altération a été accélérée en laboratoire (et donc pour des conditions contrôlées). Les grains lixiviés obtenus, qui présentent une couche d'altération de taille suffisante, c'est-à-dire adaptée aux techniques d'analyses du solide utilisées, seront ensuite soumis à une analyse cristallochimique fine.

### 4.2 Dispositif expérimental

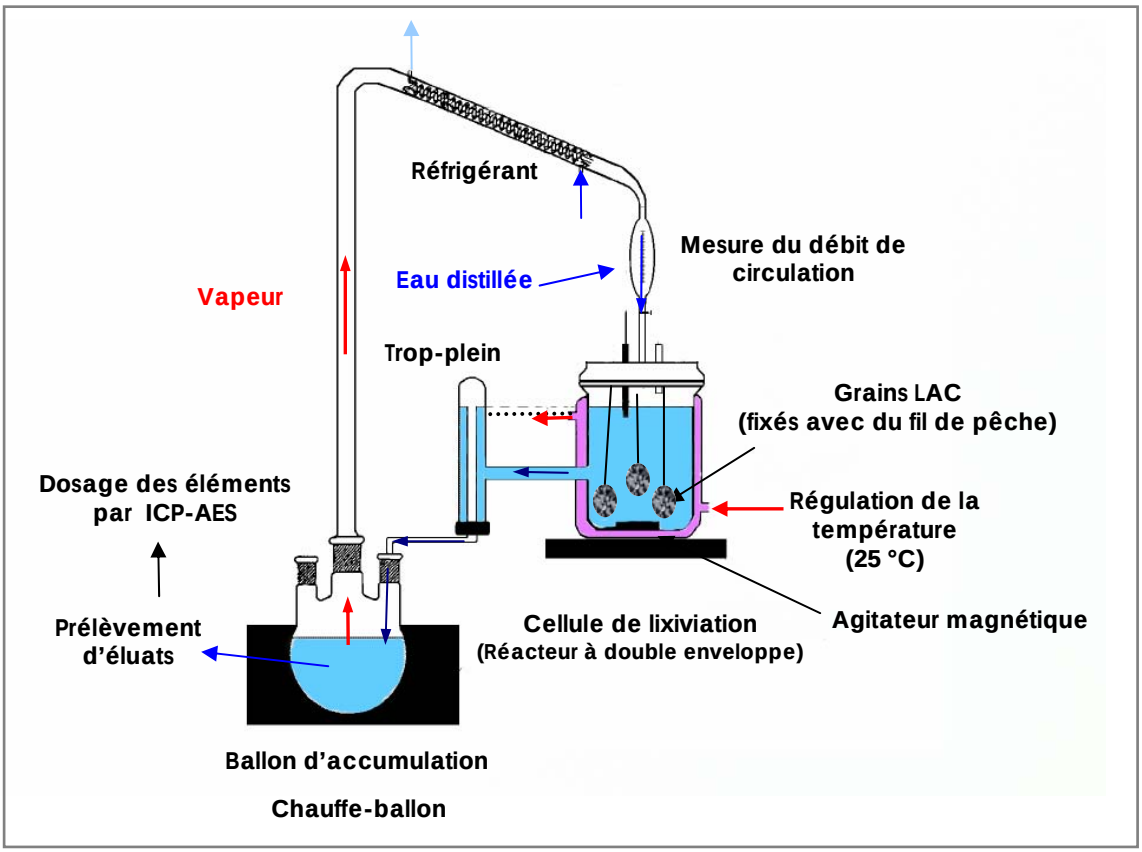



*Figure II-5 : Principe du montage expérimental de lixiviation dynamique (CTG-Leachcrete)*

Le dispositif expérimental (Figure II-5) est composé d'un réacteur à double enveloppe, ou cellule de lixiviation, contenant les grains de laitier LAC à altérer et d'un ballon chauffé, réceptionnant les éluats via un trop-plein. La double enveloppe du réacteur permet de maintenir la température dans le réacteur égale à 25 °C. Cette température a été choisie car il s'agit de la température de référence des constantes thermodynamiques. Le bouilleur produit de l'eau distillée qui alimente le réacteur en continu par l'intermédiaire d'un réfrigérant qui condense la vapeur d'eau. Le réacteur déborde donc régulièrement via le trop-plein, ce qui entraîne les éléments relargués vers le ballon où ils s'accumulent et maintient un rapport L/S constant dans le réacteur. A intervalle de temps réguliers, des prélèvements sont effectués dans le ballon d'accumulation, filtrés à 0.22 µm, acidifié ($HNO_3$) pour analyse par ICP-AES. A chaque prélèvement, le ballon est pesé, vidé et rempli à nouveau d'eau « propre » (eau milli-Q) afin de limiter la formation de précipités.

Ce test de lixiviation dynamique a été conduit pendant 130 jours.

### 4.3 Essai à blanc

Afin de quantifier les pollutions éventuelles apportées par l'appareillage expérimental (ballon et réacteur en verre borosilicaté, barreaux aimantés et fil de pêche), un essai à blanc est conduit parallèlement au test de lixiviation. Le réacteur contient alors seulement de l'eau propre (eau milli-Q),

un barreau aimanté et du fil de pêche. Le pH dans le réacteur varie au cours du test entre 6 et 7. Des prélèvements dans le ballon d'accumulation sont effectués aux mêmes intervalles de temps.

### 4.4 Conditions expérimentales

#### *4.4.1 Rapport liquide sur solide L/S*

Le choix du rapport liquide sur solide L/S est guidé par un compromis entre :

- un rapport L/S élevé afin de favoriser l'altération.
- un rapport L/S faible, qui s'approche au mieux de celui obtenu dans les sous-couches routières.

Un rapport L/S égal à 20 (dans la cellule de lixiviation) est choisi pour ce test. Ce choix reste arbitraire et est en partie guidé par des contraintes de design d'appareillage expérimental. Le rapport L/S choisi est élevé par rapport aux conditions réelles sur site (généralement L/S < 1) et conduit donc à des conditions d'altération plus « agressives ». Ce rapport L/S de 20 est fixé dans le réacteur, avec L = 1243 ml et S = 62.2 g, et il est maintenu constant (via le trop-plein).

Quatre grains de laitiers LAC (de quelques centimètres de diamètre et approximativement de même taille) sont sélectionnés et suspendus dans le réacteur à l'aide d'un fil de pêche.

La surface externe de chaque grain est approchée par projection sur une feuille puis pesée (erreur évaluée à environ 10 %). Le laitier LAC est un matériau peu poreux (Tableau II-3). Des essais de mesure de la surface spécifique des laitiers LAC par la méthode dite BET (basée sur le traitement analytique de l'isotherme expérimentale d'adsorption d'un gaz, par exemple l'azote) n'ont pas abouti car la surface à mesurer était trop faible. Ce résultat confirme la très faible porosité ouverte des laitiers LAC. La surface spécifique de chaque grain peut donc être estimée à partir de sa surface externe et de sa masse. Le volume et la densité de chaque grain peuvent également être estimés en les assimilant à des sphères (Tableau II-8).

*Tableau II-8 : Caractéristiques des grains lixiviés (estimations)*

| | Masse (g) | Surface estimée (cm²) | Surface spécifique estimée (cm²/g) | Volume estimé ($cm^3$) | Densité estimée ($g/cm^3$)* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9.2 | 8.7 | 0.94 | 2.4 | 3.8 |
| 2 | 24.9 | 17.4 | 0.70 | 6.8 | 3.6 |
| 3 | 13.8 | 13.9 | 1.00 | 4.8 | 2.8 |
| 4 | 14.3 | 13.4 | 0.94 | 4.6 | 3.1 |

**Les données de la littérature indiquent que la densité des laitiers LAC est généralement comprise entre 3.2 et 3.7 $g/cm^3$. Ces valeurs estimées sont donc cohérentes.*

### *4.4.2 Débit de recirculation*

Le débit de recirculation imposé correspond à la puissance maximale du chauffe-ballon et est mesuré via une ampoule graduée. Un débit compris entre 4.5 et 5 ml/h est atteint, ce qui correspond au renouvellement total de la solution lixiviante toutes les 4.4 heures (temps de séjour de la solution dans le réacteur). On peut donc considérer que la solution lixiviante dans le réacteur n'est pas en équilibre avec les grains de laitiers LAC (excepté peut être localement à la surface des grains).

Ce paramètre est très important : il doit être constant et suffisamment élevé afin d'assurer un gradient de concentration maximal et une vitesse d'altération constante. Le débit de recirculation est donc régulièrement mesuré afin de contrôler sa stabilité au cours du test. De plus, la mesure de la conductivité dans le réacteur permet de vérifier le bon renouvellement de la solution lixiviante (Figure II-6). Après une période de démarrage (de quelques jours), la conductivité de la solution dans le réacteur reste faible (< 20 µS/cm) pour chaque série de test (test de lixiviation et tests de contrôle 1 & 2). Les tests de contrôle 1 et 2 ont été réalisés dans des conditions similaires à celles du test de lixiviation. Ce résultat indique que les éléments relargués par les grains de laitier LAC (mis en solution) ne « stagnent » pas dans le réacteur et sont très rapidement entraînés dans le ballon d'accumulation.

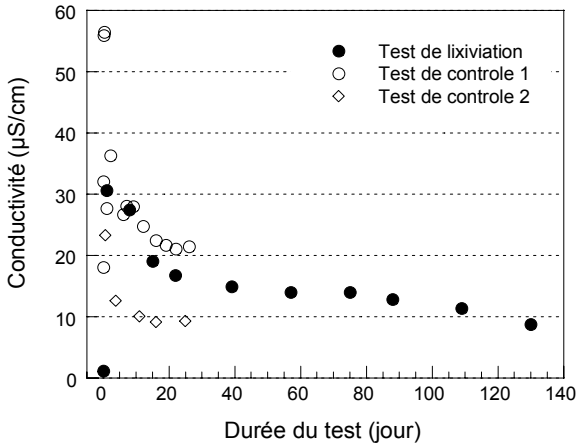



*Figure II-6 : Mesures de la conductivité dans le réacteur en fonction de la durée du test de lixiviation*

### *4.4.3 pH et condition d'oxydoréduction*

Le pH dans le réacteur est un paramètre très important car il influence fortement la vitesse d'altération et la solubilisation des éléments. Le pH dans le réacteur est mesuré avant chaque prélèvement (Figure II-7). Après une période de démarrage, le pH se stabilise entre 8.5 et 9, il est inférieur au pH des éluats des tests de lixiviation statique. On peut supposer que le pH mesuré est probablement inférieur au pH à l'interface solide/liquide, entre les grains de laitiers LAC et la solution lixiviante (imposé par un équilibre local avec les phases minéralogiques qui composent le laitier LAC).

Remarque : Le pH de l'essai à blanc (pH ≈ 7) est inférieur au pH mesuré dans le réacteur lors de la lixiviation des grains de laitier LAC (pH ≈ 8.5 - 9). L'essai à blanc n'est donc pas optimisé. Il eut été préférable de réaliser cet essai à blanc en fixant le pH dans le réacteur à une valeur proche de 8.5 – 9.

Un potentiel d'électrode (électrode Pt de mesure et électrode Calomel de référence) est également mesuré dans le réacteur avant chaque prélèvement (test de contrôle 1), afin d'évaluer qualitativement les conditions Redox. Le test de lixiviation est réalisé sous atmosphère non contrôlée et on peut alors considérer que le système est ouvert. Après une période de démarrage, le potentiel mesuré dans le réacteur se stabilise autour de 120-160 mV, ce qui correspond à un milieu faiblement oxydant (Figure II-8).

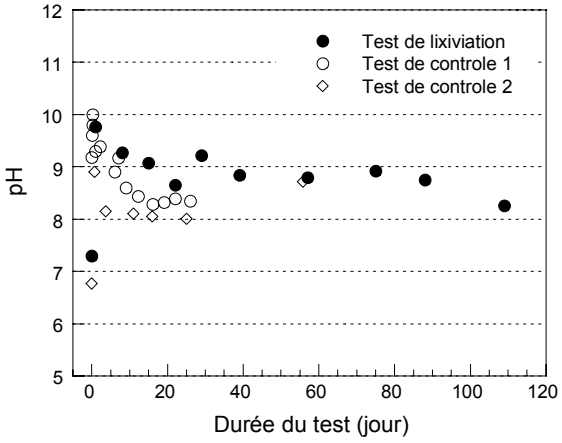



*Figure II-7 : Mesures du pH dans le réacteur en fonction de la durée du test de lixiviation (L/S = 20, débit de recirculation ≈ 5 ml/min).*

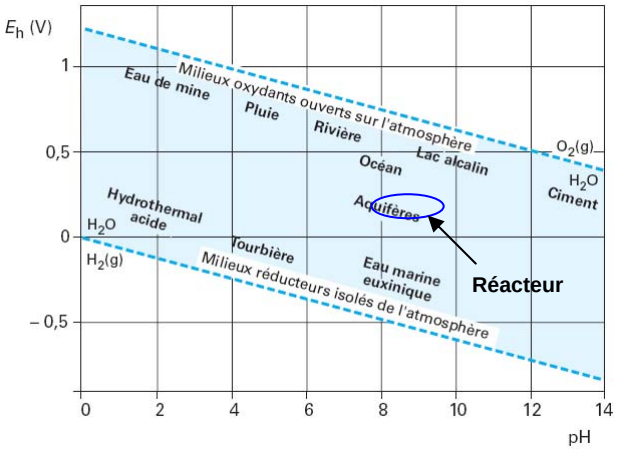



*Figure II-8 : Diagramme de Pourbaix précisant le domaine pH-Eh dans le réacteur et les limites de stabilité de l'eau (48)*

Le Tableau II-9 synthétise les conditions expérimentales établies lors du test de lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete.

*Tableau II-9 : Conditions expérimentales du test de lixiviation dynamique*

| Durée (jour) | L/S | Grains de laitiers LAC | | | | Cellule de lixiviation (réacteur) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Nb grains | Taille | Surface totale (cm²) | Masse totale (g) | Volume total (ml) | pH | T°C | Débit de recirculation (ml/min) | Eh (mV) |
| 130 | 20 | 4 | > 2 mm | 53 | 62.2 | 1243 | 8.5-9 | 25 | 4.5-5 | 120-160 |

### 4.5 Fractions relarguées

Afin d'estimer le degré de mobilité d'un élément, la fraction relarguée d'un élément i à l'instant t ($FRi_t$), est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$FRi_t\ (\%) = \frac{\sum_{j=0}^{t} (Ci_{éluat} - Ci_{blanc})_j \times (V_{ballon})_j}{Ci_{laitier} \times M_{laitier}}$$

avec :

- $Ci_{éluat}$ : concentration de l'élément i dans l'éluat au temps t en mg/l.
- $Ci_{blanc}$ : concentration de l'élément i dans le blanc d'analyse au temps t en mg/l.
- $V_{éluat}$ : volume total du ballon au temps t en l.
- $M_{laitier}$ : masse initiale de grains de laitier LAC lixivié en kg.
- $Ci_{laitier}$ : concentration initiale de l'élément i dans le laitier LAC en mg/kg.

## 5. Vieillissement en lysimètre : échelle pilote

### 5.1 Dispositif expérimental

Le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) de Nantes a également fourni un lot des mêmes grains de laitier LAC vieillis environ 2 ans (de mars 2001 à décembre 2002, 640 jours) dans un lysimètre. Les résultats associés à ce test s'inscrivent dans le projet de recherche européen SESAR (25) et seront publics dès l'émission du rapport final. Certaines données ne sont donc pas actuellement accessibles.

Le casier lysimétrique (surface de 1 m², hauteur 0.78 m) placé à l'extérieur est soumis aux conditions climatiques locales (précipitations et températures naturelles). A intervalles de temps réguliers (environ une fois par mois), les éluats, recueillis à la base du lysimètre, sont analysés (Figure II-9). L'utilisation d'un lysimètre présente l'avantage de s'approcher des conditions du scénario réel. Il s'agit

d'un essai à mi-chemin entre le test de laboratoire et l'ouvrage expérimental grandeur réelle (en terme de dimension et durée du test).

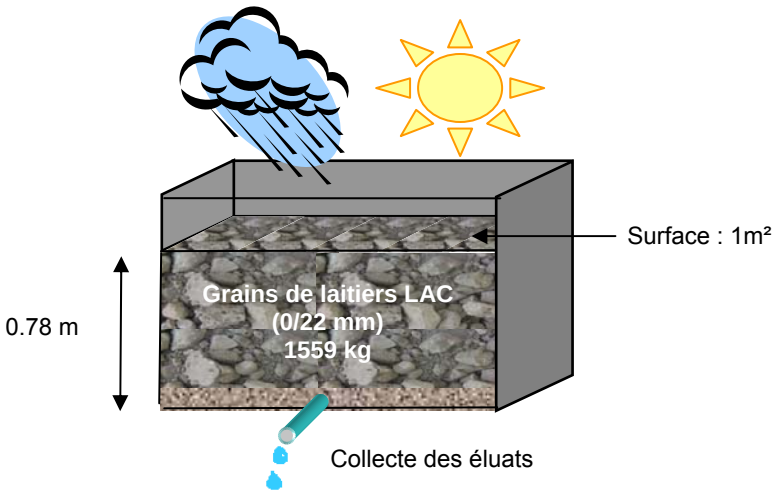



*Figure II-9 : Représentation schématique du lysimètre*

### 5.2 Conditions expérimentales

La masse totale de laitier LAC (entre 0 et 22 mm) vieilli est de 1559 kg. Le volume non occupé (entre les grains), ou porosité à l'échelle du lysimètre, est estimée à 44% à partir de la valeur de la densité des laitiers LAC (3.7 g/cm$^3$) et du volume total du lysimètre (0.758 m$^3$). Il s'agit d'un milieu non saturé en eau (contrairement aux essais en laboratoire).

La pluie locale est la solution lixiviante (pH moyen de 5.9) et les précipitations entre deux prélèvements sont en moyenne égales à 66 mm cumulés, sauf accidents météorologiques (sécheresse ou forte pluie, indiqués par des flèches sur la Figure II-10). Le pH des éluats recueillis est basique, il est compris entre 12.5 et 13 (Figure II-10). Le rapport L/S (mesuré entre deux prélèvements) est très faible, compris entre 5.10$^{-3}$ et 0.05 avec une moyenne de 0.022 (hors accidents météorologiques). Le rapport L/S cumulé final s'élève à 0.55.

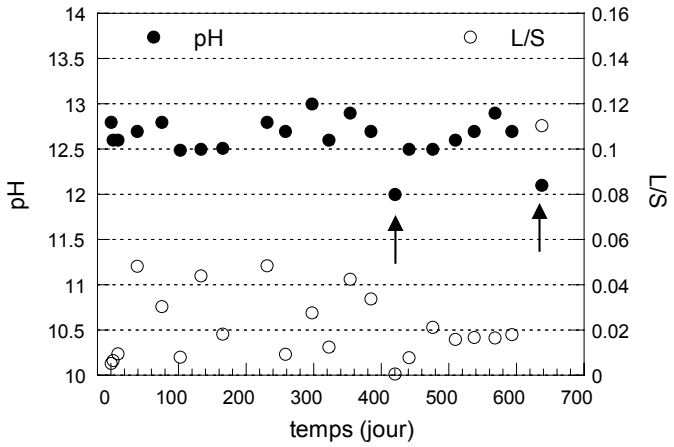



*Figure II-10 : pH de l'éluat recueilli et rapport L/S mesuré dans le lysimètre*

## 6. Synthèse

Le Tableau II-10 regroupe et compare les caractéristiques des différents tests de lixiviation réalisés. Les résultats des deux tests principaux, lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete et lixiviation en lysimètre, apportent des informations sur l'altération des laitiers LAC dans différentes conditions qui seront couplées aux analyses cristallochimiques des grains altérés. La principale différence entre ces deux tests réside dans les conditions de saturation. Dans le lysimètre, le laitier LAC se trouve dans un système insaturé et il peut être soumis à la carbonatation par l'apport de $CO_2$ atmosphérique. De plus, les conditions de pH de la solution lixiviante (qui peut influencer fortement le relargage des éléments) et le rapport L/S varient également entre ces deux tests.

Les deux autres tests de lixiviation statique, test ANC et à rapport L/S fixe, sont des essais conventionnels dits « de caractérisation de base ». Ils sont couramment utilisés et présentent l'avantage d'être simples à mettre en œuvre et peu coûteux.

*Tableau II-10 : Caractéristiques des différents tests de lixiviation réalisés*

| | CTG-Leachcrete | Lysimètre | Test ANC | Test L/S fixé |
|---|---|---|---|---|
| Lixiviation | dynamique (forte circulation) | dynamique (faible circulation) | statique | statique |
| Objectif | Cinétique de relargage des traces<br>Influence du L/S | Proche des conditions sur site | Influence du pH | Influence du L/S<br>Cinétique de relargage des éléments |
| Durée (jours) | 130 | 640 | 7 | 15 ou 30 |
| Granulométrie | 4 grains > 20 mm | 0/22 mm | 0/1 mm | 0/1 mm |
| L/S | 20 | 0.022 (moy.) | 10 | 10 et 100 |
| Solution lixiviante | eau milli-Q (pH=7) | pluie (pH=5.9) | eau milli-Q (pH=7) | eau milli-Q (pH=7) |
| pH | 8.5-9 | naturel 12.5-13 | Imposé, de 12 à 4 et pH naturel | naturel 11.5-12.5 |
| Température | 25°C | extérieure | ambiante | ambiante |
| Milieu | saturé<br>Faiblement oxydant | insaturé, ouvert (apport $CO_2$) | saturé, fermé | saturé, fermé |

# C. ANALYSES CRISTALLOCHIMIQUES MULTI-ECHELLES

## 1. Démarche scientifique

L'objectif principal de cette thèse est d'expliquer le comportement à la lixiviation des laitiers LAC et plus précisément les mécanismes de rétention/relargage associés aux éléments traces, le Cr et le V. Pour cela notre démarche est orientée vers :

- la caractérisation cristallochimique fine des laitiers LAC, avant et après lixiviation.

- l'étude de la spéciation du Cr et du V : degré d'oxydation, phase(s) porteuse(s) et environnement atomique, et de son évolution au cours de la lixiviation.

L'étude de l'évolution structurale et cristallochimique d'un système très hétérogène tel le laitier LAC nécessite l'utilisation de techniques complémentaires et multi-échelles, de l'échelle macroscopique à l'échelle atomique (Tableau II-11). De plus, des outils performants et de grande sensibilité sont indispensables à la détection des éléments traces, présents à de très faibles teneurs.

*Tableau II-11 : Techniques de caractérisation multi-échelles utilisées*

| Techniques* | Echelle | Objectif | Accès | Type d'échantillon | Micro analyse |
|---|---|---|---|---|---|
| DRX | microscopique | Minéralogie (structure et chimie) | laboratoire | Poudre broyée finement | |
| µ-DRX | microscopique | | laboratoire | Section de grain inclus en résine | × |
| MEB | macroscopique | Morphologie (taille, chimie) | laboratoire | Sections µpolies | × |
| MEB-EDS | microscopique | Répartition des majeurs et des traces (chimie) | laboratoire | Sections µpolies | × |
| µ-XRF | | | laboratoire | Sections de grain | × |
| µ-SXRF | | | synchrotron | Section de grain | × |
| XAS (EXAFS, XANES) | atomique | Spéciation : environnement atomique et degré d'oxydation | synchrotron | Pastille (poudre broyée finement) | |
| µ-XANES | atomique | Degré d'oxydation | synchrotron | Section de grain | × |

**Abréviations :*

*DRX : Diffraction des rayons X*

*µ-DRX : Micro-diffraction des rayons X*

*MEB : Microscope électronique à balayage (électrons retrodiffusés)*

*MEB-EDS : MEB équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie*

*µ-XRF : Micro-spectroscopie de fluorescence des rayons X*

*µ-SXRF : Micro-spectroscopie de fluorescence des rayons X réalisée en synchrotron*

*XAS : Spectroscopie d'absorption des rayons X, Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) et X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)*

*µ-XANES : Micro-spectroscopie d'absorption des rayons X*

Les techniques utilisées se répartissent en deux catégories :

(1) Les techniques fournissant une information globale.

Les échantillons sont broyés en fine poudre avant analyses. Les résultats de la DRX, couplés à ceux de l'analyse chimique, permettent d'identifier les principales phases minéralogiques (limite de détection de 5%) qui composent les laitiers LAC. A une autre échelle (échelle atomique), la XAS est une méthode d'investigation in-situ de la spéciation d'un élément spécifique : elle permet de déterminer l'environnement atomique (distances, nature et nombre de voisins) autour d'un atome cible et son degré d'oxydation.

(2) Les techniques fournissant une information résolue spatialement.

Des microanalyses (analyse ponctuelle ou cartographie de répartition élémentaires) sont réalisées sur des sections de grain de laitier LAC à l'aide d'un faisceau de rayons X focalisé ou d'électrons. L'hétérogénéité spatiale du système étudié est donc prise en compte. Une analyse au MEB, apporte des informations sur la taille et la répartition des différentes phases qui composent le laitier LAC. Puis la minéralogie (µ-DRX), la composition chimique (MEB-EDS et µ-XRF) et le degré d'oxydation d'un élément cible (µ-XANES) d'une zone bien identifiée (*ROI, Region of Interest*) sont accessibles après positionnement du faisceau incident focalisé. Ces techniques résolues dans l'espace permettent ainsi de différencier les caractéristiques cristallochimiques des régions altérées (à la surface des grains) de celles du cœur du grain non altéré.

La suite de ce chapitre est consacrée à la description des techniques utilisées.

## 2. Diffraction des rayons X

### 2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

La composition minéralogique des laitiers LAC, avant et après lixiviation, a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique, basée sur la loi de Bragg, révèle les phases cristallisées d'un échantillon. En effet les composés cristallins ont la propriété de diffracter suivant des angles et des intensités spécifiques (49). Par comparaison avec une base de données de produits de référence, les différentes phases cristallisées présentes à plus de 5% massique sont identifiées. Les mesures ont été effectuées au CEREGE avec un diffractomètre Philips de type PW3710, équipé d'une anti-cathode de cobalt ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,79 Å), à 40 kV et 40 mA et d'un détecteur ponctuel. Les échantillons, préalablement broyés et préparés sur un support en aluminium, sont analysés dans un domaine angulaire compris entre 8° et 90 ° ($\Delta\theta$ = 82 °), avec un temps de comptage de 13 s/0.02°.

### 2.2 Micro-diffraction des rayons X (µ-DRX)

Des mesures de micro-diffraction ont pu être réalisées grâce à l'installation au CEREGE d'un diffractomètre Panalytical X Pert Pro MPD, équipé d'une anti-cathode de cobalt (40 kV, 40 mA), d'un

monocapillaire fournissant un faisceau incident focalisé de 100 µm, et d'un détecteur linéaire RTMS (Real Time Multiple Strip) baptisé X'Celerator (domaine angulaire de 2.1 °, 127 canaux).

L'originalité de cet appareil réside dans son faisceau incident focalisé et dans les performances de son détecteur. Les mesures réalisées sur une section de grain de laitier LAC ont nécessité un temps de comptage très élevé (2500 s/°). Le domaine angulaire parcouru pour chaque analyse est donc restreint au minimum.

## 3. Microscope électronique à balayage (MEB)

### 3.1 Détection d'électrons retrodiffusés

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon (50). La détection d'électrons retrodiffusés (mode BSE) est sélectionnée car la quantité mesurée d'électrons retrodiffusés dépend de la densité du matériau. Les zones riches en éléments lourds apparaissent brillantes et celles riches en éléments légers sont plus foncées.

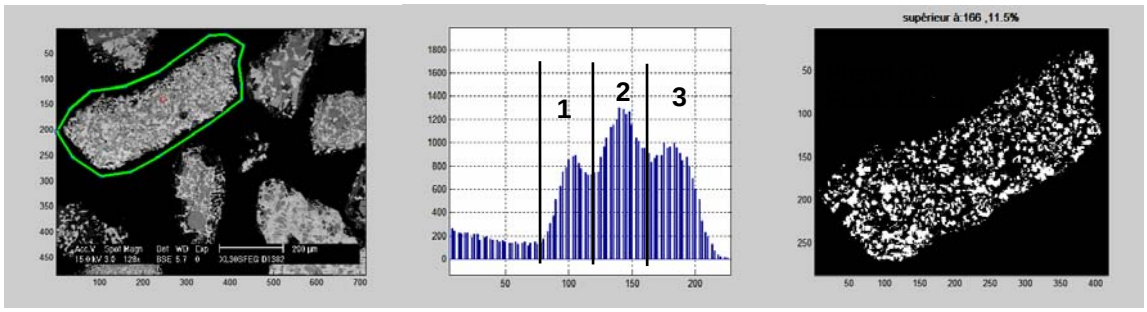
Les mesures ont été effectuées au CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse) de l'université Paul Cézanne (Marseille) avec un microscope à balayage Philips XL30 SFEG STEM muni d'une platine cryogénique OXFORD, d'un système d'analyse EDS et de cathodoluminescence OXFORD. La tension appliquée est de 15 kV.

### 3.2 Préparation des échantillons

Les analyses sont réalisées sur des sections polies et métallisées au carbone, obtenues après inclusion en résine (Epo-Fix), sciage (scie à fil diamantée) et micro-polissage (jusqu'à 0.1 µm) de grains de laitiers LAC. Un micro-polissage est nécessaire afin de s'affranchir de la texture, car le relief (en surface de l'échantillon) peut perturber le signal mesuré.

### 3.3 Analyses d'images

Les images obtenues au MEB en détection d'électrons retrodiffusés (MEB-BSE) sont analysées à l'aide d'un programme intitulé *Traitement d'images MEB-BSE*, qui a été spécifiquement développé dans le cadre de cette thèse (51). Ce programme permet de déterminer la répartition (le pourcentage surfacique) de chaque phase présente dans les laitiers LAC. L'identification des différentes phases est réalisée à partir de l'histogramme des niveaux de gris des images enregistrées. Le niveau de gris (intensité lumineuse) de chaque pixel peut être relié à sa composition chimique. Ainsi les trois zones identifiées sur l'histogramme de la Figure II-11 correspondent à trois phases présentes dans le grain de laitier LAC analysé, de composition chimique variée. Ce programme détecte également le contour du grain et calcule la distance moyenne de chaque pixel d'un niveau de gris donné, assimilé à une phase bien identifiée, par rapport à la surface du grain (Figure II-11).




(a) Sélection d'un grain

(b) Identification des différentes phases à partir de l'histogramme des niveaux de gris.

(c) % surfacique (11.5 %) et distance moyenne par rapport à la surface (40.5 µm).

*Figure II-11 : Traitement d'images MEB-BSE*

## 4. Spectroscopie de fluorescence X

### 4.1 Raies d'émission de fluorescence X

Les électrons constituant le cortège électronique des atomes libres sont situés sur des niveaux d'énergies bien définis. Sous l'influence d'un faisceau incident (rayons X ou électrons), les électrons du cortège électronique d'un atome peuvent être arrachés du niveau d'énergie $E_x$ sur lequel ils sont situés. Le niveau libre est alors susceptible d'être comblée par des électrons situés sur un niveau d'énergie supérieure ($E_y$>$E_x$). Ces transitions s'accompagnent de l'émission de photons (rayonnement de fluorescence) (52). Chaque transition d'un niveau d'énergie de départ vers un niveau d'énergie d'arrivée laissé vacant par l'électron éjecté donne lieu à une « raie » et à chaque couche correspond une « série » de raies (53) (Tableau II-12).

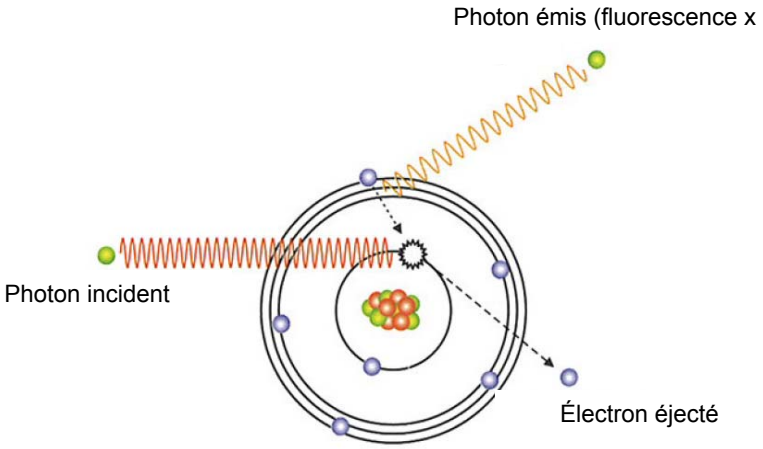
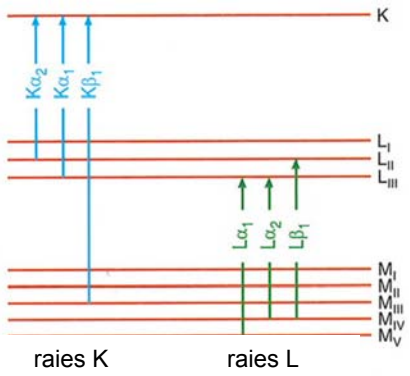



*Figure II-12 : Raie d'émission de fluorescence X*

*Tableau II-12 : Nomenclature des raies de fluorescence X (Sigbahn)*




| Nom de la raie | Niveau d'origine de l'électron | Niveau d'arrivée de l'électron |
|---|---|---|
| $K\alpha_1$ | $L_3$ | K |
| $K\alpha_2$ | $L_2$ | K |
| $K\beta_1$ | $M_3$ | K |
| $L\alpha_1$ | $M_5$ | $L_3$ |
| $L\beta_1$ | $M_4$ | $L_2$ |
| $M\alpha_1$ | $N_7$ | $M_5$ |

L'utilisation analytique de la fluorescence X repose sur le fait que l'intensité du rayonnement de fluorescence émis est proportionnelle aux nombres des atomes excités et les longueurs d'ondes qui le composent sont caractéristiques de ces atomes.

Les raies les plus intenses de chaque série (préférentiellement mesurées) sont :

- la raie $K\alpha_1$ ou le doublet $K\alpha$ (les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont généralement non résolues) pour la série K

- la raie $L\alpha_1$ pour la série L.

### 4.2 Mesure de fluorescence X

Deux spectromètres ont été utilisés lors de l'enregistrement des spectres de fluorescence X, chacun étant basé sur un procédé d'excitation différent.

#### *4.2.1 Spectromètre à dispersion d'énergie couplé au MEB (MEB-EDS)*

Le MEB que nous avons utilisé est équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie qui enregistre les raies de fluorescence X émises après excitation électronique (système d'analyse EDS OXFORD). Un détecteur à dispersion d'énergie est sensible au flux et à l'énergie $h\nu$ des photons reçus (h constante de Plank et $\nu$ fréquence des photons) et délivre des impulsions électriques de hauteur proportionnelle à $h\nu$ (en anglais *Energy Dispersive Spectrometry, EDS*). La résolution en énergie de son détecteur EDS, refroidi à l'azote liquide, est d'environ 150-200 eV pour la raie $K\alpha$ du Mn.

#### *4.2.2 Micro-spectroscopie de fluorescence X (µ-XRF)*

Un microscope analytique aux rayons X, l'$XGT^{5000}$ commercialisé par Horiba-Jobin Yvon (54) et installé au CEREGE, a également été utilisé. La source d'excitation est un rayonnement X « primaire » produit par un tube à rayons X équipé d'une anode en Rhodium (Rh). La tension électrique appliquée peut être de 15, 30 ou 50 kV.

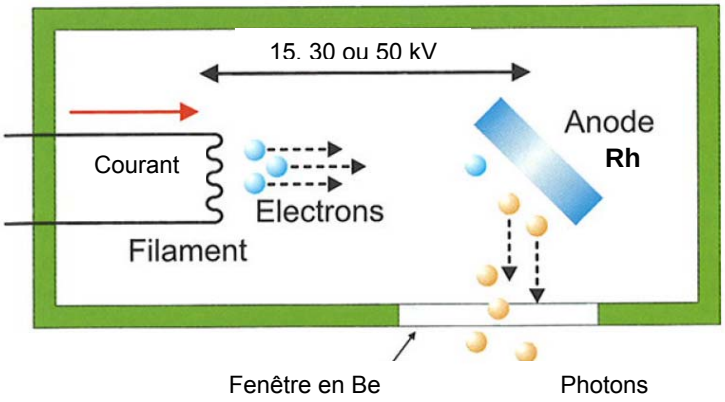



*Figure II-13 : Représentation schématique du tube à rayons X*

L'aspect innovant de ce microscope réside dans ses deux capillaires qui produisent un faisceau de rayons X focalisé de 10 (capillaire parabolique) ou 100 µm et très intense ($10^8$ - $10^9$ photons/s). La résolution en énergie de son détecteur EDS (diode en Si), refroidi à l'azote liquide, est de 145 eV pour la raie K$\alpha$ du Mn.

### *4.2.3 Comparaison des caractéristiques du MEB-EDS et de la µ-XRF*

Le Tableau II-13 compare les caractéristiques de ces deux techniques et permet d'identifier leurs avantages respectifs.

*Tableau II-13 : Caractéristiques du MEB-EDS et de la µ-XRF*

| | MEB-EDS | µ-XRF |
|---|---|---|
| Source d'excitation | Electrons | Rayons X |
| Tension (kV) | 10-30 | 15-50 |
| Destructive ? | non | non |
| Préparation des échantillons | Métallisation et polissage | Aucune |
| Type d'échantillon | solide | Solide, liquide, hydraté |
| Taille du faisceau | 1.2 nm | 10 ou 100 µm |
| Profondeur d'analyse (µm) | 1-10 | 10-1000 |
| Eléments détectables | $^{4}$Be - $^{92}$U | $^{11}$Na – $^{92}$U |
| Limite de détection (mg/kg) | > 1000** | ≈ 50 – 100* |
| Chambre à échantillon | Vide | Pression atmosphérique |
| Détecteur EDS (Li-Si) | Refroidissement azote | Refroidissement azote |
| Applications | Analyse des majeurs<br>Analyse de surface | Analyse des majeurs<br>et des traces |

** en fonction des éléments considérés, ** le MEB-EDS n'est donc pas adapté à la détection du V dans les laitiers LAC.*

La principale différence entre le MEB-EDS et la µ-XRF réside dans la profondeur d'analyse (Figure II-14). Les électrons pénètrent peu dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen (Z) de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents (de 1 à 5 µm de diamètre pour un matériau léger ou moyennement dense et un faisceau incident de 10 à 30 keV). Ainsi le MEB-EDS est dédié à l'analyse de surface.

Quant aux photons de µ-XRF, ils pénètrent dans l'échantillon d'autant plus facilement que la matrice est légère (Z < 20). Par exemple, la profondeur de pénétration de photons (à 20 keV) est de 1000 µm dans un matériau riche en Si, de 50 µm dans un matériau riche en Fe et de 10 µm dans un matériau riche en Pb (55). La faible résolution latérale de la µ-XRF peut être considérée comme un avantage ou comme un inconvénient en fonction des applications. Dans certains cas, l'analyse par µ-XRF d'un volume de matière permet d'améliorer la détection des éléments présents à de très faibles teneurs. Dans d'autres cas, une analyse de surface au MEB-EDS, plus sélective est préférée.

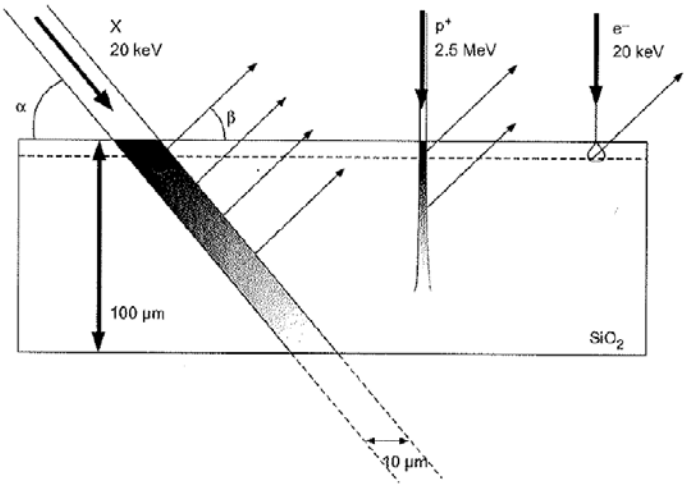



*Figure II-14 : Pénétration d'un faisceau de photons et d'électrons dans un échantillon de $SiO_2$ (55)*

Le principal atout de la µ-XRF est sa limite de détection inférieure à celle du MEB-EDS. La limite de détection d'un élément analysé par fluorescence X est fonction de son numéro atomique (Z). En effet, l'efficacité de production des photons est faible à basse énergie (cas des éléments légers) et de plus l'absorption des photons peu énergétiques dans la fenêtre du détecteur (Be) et dans l'échantillon, est relativement importante, ce qui rend la quantification des éléments légers incertaine. Dans le cas de la µ-XRF, la limite de détection est de quelque % pour les éléments les plus légers (Na-Si) et elle peut atteindre 100 mg/kg pour les éléments de numéro atomique moyen (Ca-Zn).

Notre étude étant centrée sur l'analyse du Cr et du V, présents à de très faibles concentrations dans les laitiers LAC, la µ-XRF est préférentiellement utilisée.

### 4.3 Modes d'analyse

On distingue les microanalyses chimiques locales et les cartographies élémentaires qui permettent d'identifier les répartitions des éléments dans une zone bien définie.

### *4.3.1 Microanalyse chimique*

Les spectres de fluorescence X sont enregistrés après avoir positionné le faisceau incident sur la zone à analyser (à l'aide d'une caméra CCD) et régler le temps de comptage.

Lors de l'identification des raies de fluorescence X, il faut considérer le possible chevauchement des raies émises par différents éléments. En effet, la résolution en énergie du détecteur EDS ne permet pas toujours de séparer des raies de longueurs d'onde voisines (ex. raies K$\beta$ du Ti et K$\alpha$ du V).

Il faut également s'affranchir des « pics d'échappement » (en anglais, *escape line*) d'énergie $h\nu$-$K_{Si}$, $K_{Si}$ étant l'énergie correspondant à la raie de fluorescence K du Si ($K_{Si}$ = 1740 eV). En effet, les photons pénétrant dans le détecteur (diode en Si) peuvent ioniser un atome de Si, d'où l'émission d'un photon caractéristique du Si (raie K seule observable). Le plus souvent, ce rayonnement est immédiatement réabsorbé dans le détecteur et le processus échappe à l'observateur. Toutefois, il arrive aussi que ce rayonnement quitte le détecteur et l'énergie mesurée est alors celle du photon incident diminuée de l'énergie de la raie K de fluorescence du Si.

Enfin, des « pics d'empilement » (en anglais, *pile-up*) peuvent être détectés lorsque le flux de photons entrant simultanément dans le détecteur dépasse quelques milliers de photons par seconde. La probabilité que deux photons se présentent dans un intervalle de temps inférieur à la constante de temps de l'amplificateur du détecteur n'est alors plus négligeable. Dès lors, l'électronique ne parvient plus à collecter séparément les impulsions propres à chaque photon émis et on observe une impulsion de courant correspondant à la somme des énergies des deux photons.

### *4.3.2 Analyse semi quantitative*

Des programmes d'analyse semi-quantitative des spectres de fluorescence X permettent d'estimer rapidement les concentrations des éléments de l'échantillon analysé. Ces programmes sont généralement basés sur la méthode dite des paramètres fondamentaux (56) (*Fundamental Parameter Approach*, FPA) qui prennent en compte aussi bien les conditions d'excitation (distribution spectrale du rayonnement primaire) que les effets de matrice, la superposition des raies et la mesure du fond continu.

Les effets de matrice regroupent les effets secondaires, comme les effets d'excitation et d'absorptions préférentiels. Tous les photons X générés à l'intérieur de l'échantillon ne parviennent pas à s'échapper. Un certains nombre d'entre eux seront réabsorbés, principalement en créant des ionisations sur des seuils d'énergies inférieures, c'est-à-dire en excitant à leur tour des éléments plus légers (fluorescence secondaire) (Figure II-15). L'absorption sera en outre d'autant plus importante que les photons auront été générés en profondeur et qu'ils auront parcouru une distance $x = z/\sin\Psi$ pour s'échapper de l'échantillon (où $\Psi$ est l'angle d'échappement vers le détecteur).

On peut noter que le coefficient d'absorption est particulièrement élevé quand l'énergie du photon est très peu supérieure à l'énergie du seuil. C'est notamment le cas pour les éléments de numéros atomiques moyens, lorsque la raie K$\alpha$ d'un élément Z est légèrement supérieure au seuil de l'élément (Z-1) (ex. absorption des photons de fluorescence K$\alpha$ du Ni par le Fe).

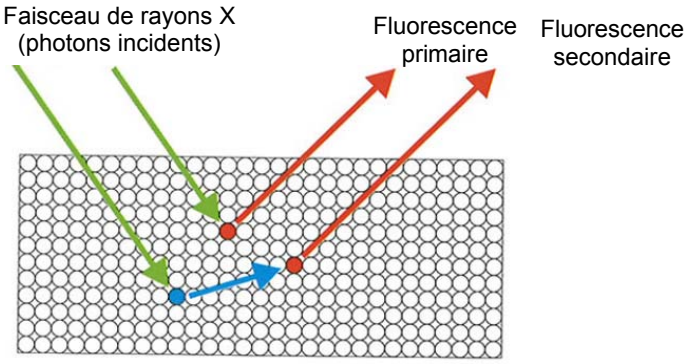



*Figure II-15 : Fluorescences primaire et secondaire*

La principale difficulté de l'analyse quantitative (ou semi-quantitative) par spectrométrie de fluorescence X réside donc dans l'atténuation ou dans la correction de ces effets. Les facteurs de correction dépendent des paramètres expérimentaux et de la composition de l'échantillon : facteur de correction lié au pouvoir de pénétration du photon incident dans un matériau de numéro atomique moyen Z, facteur de correction d'absorption de photons …

Le programme d'analyse semi quantitative qui accompagne le microscope XGT$^{5000}$ (µ-XRF) permet d'estimer rapidement (sans étalonnage préalable) les concentrations des éléments majeurs des laitiers LAC, avec des erreurs acceptables (< 20-30%) (Tableau II-14).

*Tableau II-14 : Composition chimique des laitiers LAC (majeurs) obtenues avec la µ-XRF*

| Laitier LAC | Attaque chimique puis analyse par ICP-AES | Analyse par µ-XRF* | % écart |
|---|---|---|---|
| | % massique | % massique | |
| Si | 5.8 | 5.4 | 6.5 |
| Ca | 29.6 | 30 | 1.3 |
| Mn | 4.7 | 5.8 | 22 |
| Fe | 21.8 | 21.8 | 0.2 |

**spectre moyen obtenu avec une tension de 15 kV et un faisceau de 10 µm balayant une zone de 2.048×2.048 mm² pendant 10000 s.*

### *4.3.3 Cartographies de répartition élémentaires*

Des cartographies de répartition élémentaire peuvent également être enregistrées. Ce mode d'analyse nécessite des temps d'acquisition relativement longs (plusieurs heures).

Lors de l'enregistrement de ses cartes, une région de taille définie (256*256 pixels) est balayée par le faisceau de rayons X (comptage « à la volée »). Il faut donc fixer la vitesse de balayage et le nombre de passage afin de baisser l'incertitude statistique de comptage et obtenir un nombre de coups par pixel suffisant (supérieur à celui du bruit de fond). Les cartes de répartition de tous les éléments

sélectionnés sont enregistrées simultanément et l'intensité lumineuse de leurs pixels est proportionnelle à l'intensité de fluorescence c'est-à-dire aux teneurs de l'élément analysé. Parallèlement, seul le spectre de fluorescence « moyen » de toute la zone analysée est enregistré.

### 4.4 Traitement statistique des spectres de fluorescence

De grandes quantités de données (spectres, cartographies) sont ainsi rapidement enregistrées. La difficulté réside dans le tri, le traitement et l'interprétation de ces données afin d'extraire toutes les informations qu'elles contiennent.

Classiquement, des cartographies tricolores (*RGB, Red Green Blue*) sont créées en combinant trois cartographies élémentaires. Ces cartes peuvent renseigner directement sur les corrélations ou anti-corrélations entre trois éléments. Des profils d'intensités de fluorescence obtenus à partir des cartes élémentaires ou des diagrammes de corrélation entre les intensités de fluorescence de deux éléments (21) permettent également dans certains cas de visualiser rapidement les relations entre les éléments.

Cependant, lorsque les corrélations entre les éléments (notamment pour les éléments traces) sont complexes et que l'échantillon analysé est hétérogène et se compose de phases difficilement différenciables par µ-XRF, un traitement statistique des données devient incontournable.

C'est pourquoi, une méthode de traitement statistique des spectres de µ-XRF a été utilisée afin d'identifier les phases porteuses du Cr et du V dans les laitiers LAC.

#### *4.4.1 Analyse en composantes principales : relations entre les éléments*

Dans un premier temps, l'analyse en composantes principales (ACP) (57) d'intensités de raies de fluorescence K$\alpha$, a été réalisée avec l'aide d'un code baptisé « R » (58).

Les données d'entrée sont les intensités maximales des raies de fluorescences K$\alpha$ des éléments sélectionnés, normalisées par rapport à la somme des intensités des *n* raies considérées, reportées pour un ensemble de s spectres de µ-XRF enregistrés lors du quadrillage aléatoire d'une zone d'un grain de laitier LAC. On obtient ainsi une matrice de données (D) de *n* colonnes (n variables, soit n raies de fluorescence K$\alpha$) et *s* lignes (s spectres expérimentaux). Une intensité de fluorescence, à une énergie donnée, est caractéristique d'un élément. Les *n* variables de cette matrice peuvent donc être assimilées à *n* éléments.

L'ACP de cette matrice de données permet d'établir :

- les relations de cause à effet entre les variables (les éléments)
- les variables indépendantes.

Une ACP consiste à décomposer la matrice de données initiales selon le schéma de la Figure II-16, et à en extraire *c* « composantes principales ». Cette méthode mathématique d'analyse de données vise à rechercher les directions de l'espace qui représentent le mieux les corrélations entre les *n* variables aléatoires. Les composantes principales représentent les axes qui expliquent le mieux la dispersion du nuage des points expérimentaux.

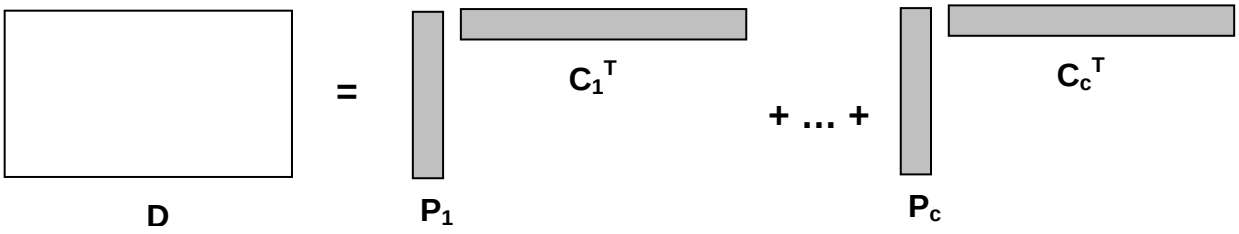



*Figure II-16 : Décomposition d'une base de données expérimentales par ACP*

- D est la matrice de données initiales, de taille sn, avec s le nombre de spectres expérimentaux et n le nombre de variables (éléments).

- $P_i$ est un vecteur, de s lignes, qui contient les contributions de la « $i^{ème}$ composante principale » pour chacun des s spectres expérimentaux ;

- $C_i$ est un vecteur de n lignes, qui définit la « $i^{ème}$ composante principale » (intensité de fluorescence pour chaque éléments).

Si on décide de ne retenir que les deux premières composantes principales (les deux premiers axes), on peut alors projeter le nuage de points expérimentaux sur un plan. Le diagramme ACP se représente sous forme de deux cercles concentriques autour d'un centre de gravitée G. Le rayon de ces cercles correspond au coefficient de corrélation qui par définition est assimilable au cosinus d'un angle. Deux variables corrélées positivement (cos 0° = 1) forment un petit angle, deux variables indépendantes forment un angle de 90 ° (cos 90° = ½) et deux variables corrélées négativement forment un grand angle (cos180° = -1).

*4.4.2 SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis (SIMPLISMA)*

L'ACP de la matrice de données décrites ci-dessus permet d'établir des relations entre les éléments (l'information relative à chaque élément est extraite du spectre de µ-XRF puis traité).

La même approche peut être abordée en considérant l'ensemble du spectre µ-XRF : c'est-à-dire que l'analyse ne se limite pas aux seules raies de fluorescence K$\alpha$ des éléments sélectionnés. Une telle analyse nécessite une très bonne résolution numérique, afin que les composantes principales extraites (qui correspondent à un spectre de µ-XRF) soient correctement résolues (> 0).

C'est pourquoi l'analyse des spectres de µ-XRF complet a été réalisée à l'aide de la méthode d'analyse baptisée SIMPLISMA (*SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis*). Cette méthode consiste à réaliser l'analyse d'une matrice de données initiales par une approche similaire à celle développée lors d'une ACP classique, mais possède deux avantages principaux par rapport à l'analyse classique (présentée ci-dessus) :

- une meilleure résolution numérique des composantes principales (appelés « composants purs »)
- la possible intervention de l'utilisateur

SIMPLISMA permet d'extraire d'un ensemble de spectres expérimentaux, les spectres qui permettent d'expliquer au mieux la variance totale (les « composants purs »).

Les spectres expérimentaux de µ-XRF traduisent la composition chimique de différentes phases minéralogiques qui composent l'échantillon analysé (mélange de phases). On rappelle que le faisceau de rayons X pénètre dans l'échantillon analysé et « sonde » ainsi simultanément plusieurs phases minéralogiques. Au contraire, les spectres extraits par SIMPLISMA (« composants purs ») traduisent la composition chimique d'une seule phase minéralogique donnée. Cette méthode d'analyse permet donc de s'affranchir de la « faible » résolution latérale de la µ-XRF.

SIMPLISMA calcule également la contribution de chaque « composant pur » pour chacun des spectres expérimentaux, c'est-à-dire qu'il identifie les proportions des différentes phases minéralogiques présentent dans le volume d'échantillon analysé.

L'algorithme de calcul utilisé par SIMPLISMA est présenté en détails dans la littérature (59-63). Il est ici seulement brièvement présenté. Son principe repose sur l'existence de « variables pures ». En spectroscopie XRF, une « variable pure » est une énergie du spectre, caractéristique d'une raie de fluorescence X d'un élément.

D'un point de vue mathématique, il s'agit des variables présentant une variance maximale, c'est-à-dire les énergies des raies de fluorescence présentant de fortes variations d'intensité pour l'ensemble des spectres expérimentaux analysés. Par exemple, si un élément est concentré dans une phase minéralogique donnée et qu'il est absent des autres phases qui composent le laitier LAC, alors la raie de fluorescence caractéristique de cet élément présentera de fortes variations d'intensité pour l'ensemble des spectres analysés.

Les « variables pures » peuvent être identifiées sans aucune connaissance a priori des phases présentes dans l'échantillon. Mais, elles peuvent également être « choisies » par l'utilisateur. Comme nous l'avons mentionné plus haut, la possible intervention de l'utilisateur dans le choix des « variables pures » (nature et nombre) représente un des principaux avantages de cette méthode. Cela permet à l'expérimentateur d'éliminer les raies d'interférences et de rester cohérent par rapport aux caractéristiques du matériau analysé. Cette intervention est possible car SIMPLISMA calcule et fournit un « spectre de déviation standard », représentatif de la variance des données, qui guide le choix des « variables pures ».

Le deuxième avantage de cette méthode concerne son algorithme de calcul. SIMPLSIMA s'appuie sur une procédure itérative afin de définir le mieux possible toutes les « variables pures ». Lorsque la première « variable pure » est identifiée à partir de du spectre de déviation standard, SIMPLISMA calcule ses contributions et le nouveau « spectre de déviation standard » afin d'identifier la variable pure suivante. Puis, si nécessaire, il recalcule également les contributions de la première variable pure, et ainsi de suite …

Lorsque toutes les » variables pures » ont été identifiées par cette procédure itérative, SIMPLISMA calcule les spectres caractéristiques de chaque « composant pur » et leur contribution respective pour chaque spectre expérimental (considérés comme un mélange de « composants purs »).

Cette méthode d'analyse très performante est largement utilisée pour interpréter les spectres obtenus par spectroscopie Infra Rouge (IR) ou spectroscopie Raman (64-66). Pourtant, à notre connaissance, elle n'a pas été précédemment utilisée pour l'analyse de spectres de fluorescence X (µ-XRF). Le traitement des données de fluorescence X (obtenues en laboratoire ou en synchrotron) s'appuie généralement sur les cartographies de répartition tricolore (RGB) et sur des diagrammes de corrélations entre deux seuls éléments. Nous présentons donc ici une méthode originale d'interprétation de données, qui peut être utile à un large public scientifique.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse par cette analyse sont importants. En effet, l'utilisation de SIMPLISMA nous a permis d'identifier les phases porteuses du Cr et du V dans les laitiers LAC (voir chapitre V) et de caractériser finement leur altération (voir chapitre IV). Ces bons résultats nous incitent à développer et à promouvoir l'utilisation de SIMPLISMA, et ce plus particulièrement lorsque l'étude porte sur la spéciation d'éléments traces dans une matrice complexe ou lorsque l'on est confronté à la superposition de raies de fluorescence (comme ce fut le cas pour le V).

## 5. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

### 5.1 Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique qui permet de déterminer la spéciation d'un **élément cible** (l'atome absorbeur) présent dans un échantillon solide, liquide ou gazeux, c'est-à-dire qu'elle renseigne sur son **environnement atomique** (distances, nature et nombre des plus proches voisins) et sur son **degré d'oxydation**. Il s'agit donc d'une sonde chimique à l'échelle atomique, spécifique d'un élément.

De nombreux ouvrages traitent en détails les principes théoriques de cette technique (par exemple (67)). Les paragraphes suivants se contentent d'en rappeler les principes généraux ainsi que les points plus particulièrement utiles dans le cadre de cette thèse.

La XAS est basée sur l'excitation des électrons de niveaux de cœur (K ou L) d'un atome provoquée par l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ (avec h la constante de Plank et $\nu$ la fréquence du photon). Son principe consiste à mesurer le coefficient d'absorption des rayons X (µ) par un échantillon en fonction de l'énergie du rayonnement X incident (E). Ce coefficient (µ) se calcule suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0 \exp(-\mu x),$$

$I_0$ et $I_t$ étant respectivement l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis et x l'épaisseur de l'échantillon.

En *transmission*, le coefficient d'absorption se calcule donc par l'équation suivante:

$$\mu(E) \propto \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right)$$

Pour des systèmes dilués, où l'élément cible est présent à faible concentration, le mode de détection utilisé est la fluorescence X, proportionnelle à l'absorption. Ce mode de détection permet d'être sélectif vis-à-vis de l'information recueillie. S'il s'agit d'une détection de *fluorescence*, le coefficient d'absorption se calcule alors par l'équation suivante :

$$\mu(E) \propto \frac{I_f}{I_0}$$

Les structures du spectre d'absorption μ(E) traduisent les différents processus physiques qui se produisent lors de l'excitation des électrons de cœur (électron 1s pour le seuil K) (Figure II-17).

Un spectre d'absorption μ(E) est généralement divisé en deux parties :

- la région nommée XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)
- et la région nommée EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

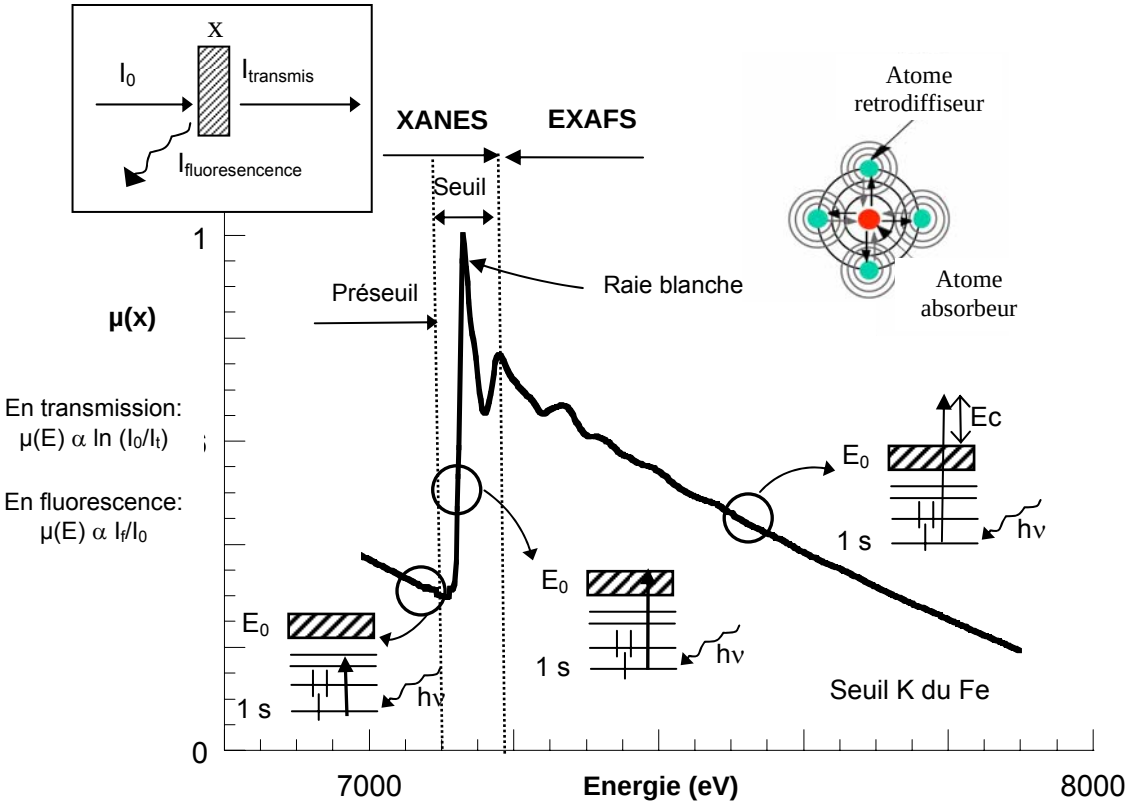



*Figure II-17 : Spectre d'absorption X du laitier LAC enregistré au seuil K du fer*

(1) La *région XANES* comprend les structures autour du seuil (pré-seuil, seuil et jusqu'à 50 eV après seuil), et renseigne sur *l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique (degré d'oxydation et symétrie)*. Dans la région du pré-seuil, l'énergie du photon incident reste inférieure à l'énergie d'ionisation $E_0$ (niveau de Fermi), mais elle est suffisante pour permettre dans

certains cas à un électron de coeur de transiter vers les premiers niveaux vides ou partiellement remplis. Cette transition se traduit par un pic avant seuil, appelé « prépic ».

Lorsque l'énergie du photon augmente, mais sans dépasser l'énergie $E_0$, on observe une brusque augmentation du coefficient d'absorption : il s'agit du seuil. L'électron passe de son état fondamental à un état électronique excité juste en dessous du niveau de Fermi. Dans certains cas, une « raie blanche » est observée : Ce pic est la signature de niveaux électroniques vides. Plus la raie blanche est intense, et plus la densité d'état vide est grande. Enfin, lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure à $E_0$, surviennent les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et un libre parcours moyen élevé : les phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants sont donc prépondérants (Figure II-17).

(2) La *région EXAFS* s'étend de 50 à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption et correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le libre parcours moyen est alors plus faible et le photoélectron éjecté est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. L'onde associée est retrodiffusée par les atomes voisins et interfère avec l'onde émergente. Ces interférences sont à l'origine des oscillations EXAFS qui renseignent sur *la nature, la distance et le nombre des plus proches voisins de l'atome absorbeur.*

### 5.2 Formalisme EXAFS

L'équation EXAFS généralisée, dans le formalisme d'onde sphérique et de diffusion simple (c'est-à-dire que seuls sont pris en compte les trajets aller et retour de l'électron de l'atome central vers chacun de ses voisins) s'écrit de la façon suivante :

$$\chi(k) = -\sum_{i=1}^{N} \frac{N_i S_0^2}{kR_i} \left| f_i(\theta, k, R_i) \right| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} \sin\left(2kR_i + \phi_i(k) + 2\delta_c(k)\right)$$

avec :

- k, module du vecteur d'onde du photoélectron défini par $k = \sqrt{(h\nu - E_0)\frac{2m_e}{h^2}}$

  avec $m_e$ la masse de l'électron, h la constante de Plank, $h\nu$ l'énergie du photon incident et $E_0$ l'énergie d'ionisation de l'élément absorbant.

- $S_0^2$, terme de réduction dû aux effets multiélectroniques (phénomène expérimental d'atténuation).

- $N_i$, nombre de voisins de type i situés à la distance $R_i$ de l'atome absorbeur.

- $R_i$, longueur effective du chemin i.

- $|f_i(\theta, k, R_i)| = A_i$, amplitude de rétrodiffusion de l'atome i, selon l'angle $\theta$ par rapport à la direction de l'onde incidente.

- $\sigma_i$, facteur de Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural (distribution des distances) et de désordre dynamique (agitation thermique) pour le chemin i.

- $\lambda(k)$, libre parcours moyen du photoélectron éjecté.

- $\delta_c(k)$, fonction de déphasage induit par la traversée du potentiel de l'atome central.

- et $\phi_i(k)$, fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur pour le chemin i.

Au sein d'un échantillon, les contributions de chaque atome voisin sont additives. Si on définit une couche atomique comme l'ensemble des atomes ($N_i$), de nature chimique identique (i) et à la même distance de l'atome central ($R_i$), alors le signal EXAFS total s'écrit comme la somme sur toutes les couches (i) des signaux EXAFS partiels. Ainsi le signe somme permet de tenir compte de chaque paire atomique qui engendre une sinusoïde.

Le terme sinus traduit l'interférence entre l'onde incidente et l'onde retrodiffusée. La fréquence des oscillations dépend de la distance inter-atomique mais aussi de la nature des atomes (la nature des atomes de chaque paire est à l'origine d'un déphasage spécifique $\phi_i(k)$).

Le terme d'amplitude est lié au nombre de voisins, à la distance, à la nature et à la densité électronique de l'élément retrodiffuseur i. Plus la densité électronique d'un élément est forte, plus son amplitude de retrodiffusion est importante.

### 5.3 Interprétation des spectres XANES

#### *5.3.1 Traitement des spectres XANES*

L'analyse des spectres XANES s'accompagne d'une étape préalable de traitement (Figure II-18) :

- Soustraction du fond continu d'absorption ($\mu_0$), obtenue en extrapolant linéairement (ou par une fonction Victoreen) l'avant seuil. La contribution au spectre d'absorption total de l'absorption des autres éléments de la matrice et/ou des autres seuils de l'élément étudié, est ainsi éliminée.

- Normalisation de l'absorbance $\mu$ par rapport au saut d'absorption du seuil ($\Delta\mu$), ce qui correspond à normaliser le signal par rapport à la quantité d'atomes absorbeurs présents. Par convention, le point d'inflexion de la première oscillation EXAFS est normalisé ici à une absorption de 1 ($\Delta\mu$=1).

Il faut également vérifier la calibration de l'énergie incidente. Pour cela ; l'absorption d'une feuille métallique de l'élément étudié est mesuré : l'énergie du seuil $E_0$ doit toujours être identique à la valeur théorique. Dans le cas contraire, il faut corriger le spectre XANES de l'échantillon de ce décalage mesuré sur la référence. Cette calibration permet de s'affranchir d'un éventuel décalage en énergie d'origine expérimentale, au cours d'une série de mesure ou bien pour pouvoir comparer deux séries entre elles (mesurées ou non sur le même appareil).

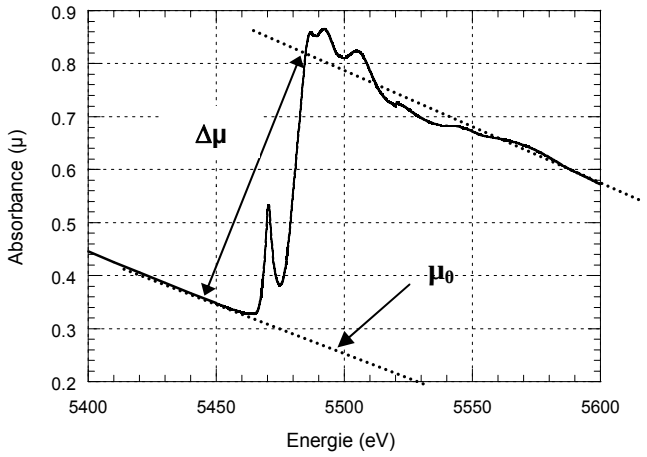



*Figure II-18 : Traitement des spectres XANES (exemple au seuil K du V pour $V_2O_4$)*

### *5.3.2 XANES au seuil K du chrome*

L'analyse de la région du pré-seuil des spectres XANES enregistrés au seuil K du Cr renseigne directement sur le degré d'oxydation du Cr présent dans l'échantillon, c'est-à-dire qu'elle permet de différencier le Cr trivalent (Cr(III)) du Cr hexavalent (Cr(VI)) (voir chapitre V).

Un pic très intense dans la région du pré-seuil (appelé prépic) est observé lorsque le Cr est hexavalent et inversement l'absence de prépic traduit la présence de Cr(III) (68-73). On rappelle que pour le seuil K du Cr, le prépic est le résultat de la transition d'un électron de cœur 1s vers le premier niveau partiellement rempli (orbitale moléculaire 3d) (Figure II-19).

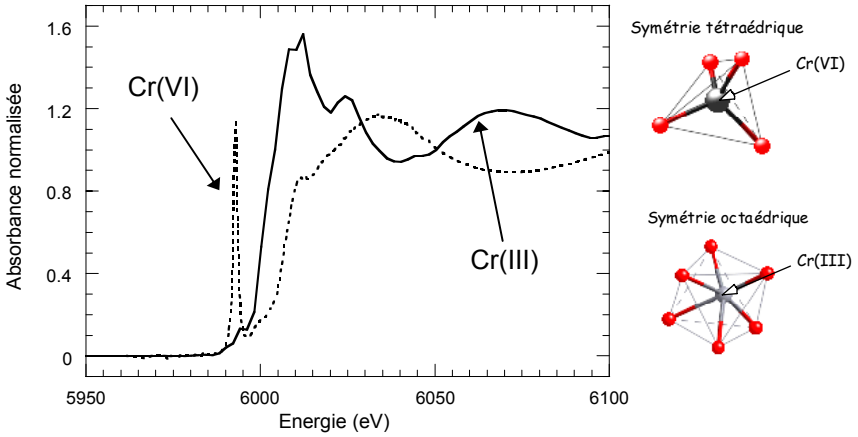



*Figure II-19 : XANES au seuil K du Cr de $K_2Cr^{6+}{}_2O_7$ et de $Cr^{3+}{}_2O_3$*

La relation directe entre l'intensité du prépic et le degré d'oxydation du Cr est basée sur la différence de symétrie entre les composés de Cr(III), toujours de symétrie octaédrique et ceux de Cr(VI), toujours de symétrie tétraédrique et sur le fait que l'intensité du prépic est une bonne signature du degré de symétrie du site de l'atome absorbeur.

En effet, un environnement tétraédrique favorise l'hybridation des orbitales atomiques 4p et 3d appartenants respectivement à l'atome absorbant et à ses ligands, ce qui rend possible la transition

caractéristique du prépic (d'un électron de cœur 1s vers les orbitales moléculaires à caractère dominant 3d). Par contre, en symétrie octaédrique, la première transition autorisée est celle vers l'orbitale moléculaire à caractère 4p, transition visible au niveau du seuil.

C'est pourquoi plus généralement, un prépic intense est observé pour un complexe non centrosymétrique et il est d'intensité beaucoup plus faible (voir nulle) pour un complexe centrosymétrique (68,74).

*5.3.3 XANES au seuil K du Vanadium*

L'analyse des spectres XANES enregistrés au seuil K du V renseigne également sur le degré d'oxydation et la symétrie du V présent dans l'échantillon. Cependant, la méthode d'investigation n'est pas aussi directe que pour le seuil K du Cr. En effet, la spéciation du V est très variée, cet élément présente plusieurs symétries pour chacun de ses degrés d'oxydation (Tableau II-15) (75,76).

*Tableau II-15 : Symétrie et degré d'oxydation du V*

| Symétrie | Tétraédrique (4) | (Bi)pyramidal à base carrée (5) | Octaédrique (6) |
|---|---|---|---|
| Degré d'oxydation +III | | | × |
| Degré d'oxydation +IV | | × | × |
| Degré d'oxydation +V | × | × | × |

La spectroscopie XANES est largement utilisée comme outil pour identifier le degré d'oxydation et la symétrie du V présent, essentiellement, dans les cathodes des piles au lithium ou dans des catalyseurs. Une étude bibliographique nous a révélé qu'il existait de nombreuses méthodes d'interprétation des structures du seuil et du pré-seuil.

Dans la plupart des études, le degré d'oxydation du V est déterminé à partir de la position du saut d'absorption, qui se déplace vers les hautes énergies lors de l'oxydation. La position en énergie du saut d'absorption peut être repérée de plusieurs manières (au point d'inflexion du seuil, à mi-hauteur …). Dans cette étude, nous avons choisi le deuxième mode de détermination, assez généralement utilisé. L'énergie du seuil est repérée lorsque l'absorption normalisée est égale à 0.5 ($\mu$=0.5). Nous la noterons donc par la suite $E_{1/2}$.

Comme pour le cas du Cr, le pré-seuil renseigne qualitativement sur la géométrie locale du site. L'augmentation de l'intensité du prépic traduit une perte de symétrie. Cependant, deux études, plus originales, ont considéré simultanément la position absolue et l'intensité du prépic afin d'identifier le degré d'oxydation et la symétrie du V dans les verres (basaltiques ou silicatés) (77,78).

L'étude comparative de toutes ces méthodes nous a permis d'identifier précisément les performances et les limites de chacune et nous a révélé qu'aucune d'entre-elles n'était adaptée à l'identification précise, à la fois du degré d'oxydation et de la symétrie du V présent dans les laitiers LAC avant et

après altération. Nous avons donc décidé de développer notre propre méthodologie en s'inspirant de celle développée précédemment par Farges et al. (79,80) et Wilke et al. (81,82) pour l'étude des seuils K du Ti et du Fe. Notre démarche est présentée en détails dans un article intitulé : *New Methodological Approach for the Vanadium K-Edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure Interpretation : Application to the Speciation of Vanadium in Oxide Phases from Steel Slag,* en cours d'impression dans *The Journal of Physical Chemistry B*. Cet article est présenté dans son intégralité dans l'annexe 2.1.

Dans ce chapitre, nous présentons seulement les étapes importantes de la méthodologie développée et utilisée. Cette méthode s'appuie sur l'analyse, précise et rigoureuse, de la zone du pré-seuil (position et intensité du prépic) et sur des comparaisons avec des composés de référence pour lesquels le degré d'oxydation et la symétrie du V sont connus. Chaque degré d'oxydation et chaque symétrie du V sont représentés par un composé de référence (Figure II-20).

Les spectres XANES de ces composés de référence sont dans un premier temps normalisés suivant la démarche classique (voir paragraphe 5.3.1). Ils présentent de fortes variations dans la position en énergie et l'intensité de leurs prépics (Figure II-20, a).

L'analyse des prépics est ensuite réalisée en plusieurs étapes :

- Extraction du prépic avec l'aide d'une fonction arc tangente. Cette fonction reproduit le profil théorique du seuil et permet d'interpoler le fond continu d'absorption (Figure II-20, b).

- Décomposition du prépic en plusieurs pics distincts (au maximum 3 pics). La déconvolution est réalisée avec l'aide d'une fonction Pseudo-Voigt, qui est le produit d'une composante Lorentzienne et d'une composante Gaussienne (50:50) (Figure II-20, c).

- Calcul de l'aire totale du prépic, la somme des aires des prépics déconvolués, et de son centroïde (en eV), le barycentre des positions en énergie des prépics déconvolués pondérées de leurs aires.

- Normalisation de l'aire totale du prépic par rapport à l'aire totale du prépic de la Vanadinite (qui présente le prépic le plus intense). Cette normalisation permet de s'affranchir des différences de résolution en énergie des monochromateurs utilisés pour les acquisitions.

Les résultats obtenus sont regroupés Figure II-21. Il apparaît clairement que l'aire totale des prépics et leur centroïde sont des paramètres discriminants du degré d'oxydation et de la symétrie du V. En effet, on distingue des « pôles » bien isolés, dispersés le long des deux axes (cercles de la Figure II-21). Ce mode de représentation et cette préliminaire de composés de référence permettra de déterminer par comparaison la spéciation (degré d'oxydation et symétrie) du V dans les laitiers LAC.

Il faut noter que les composés de référence sont tous bien cristallisés. Ils ont tous, autant que possible, une composition chimique proche de celle des laitiers LAC.

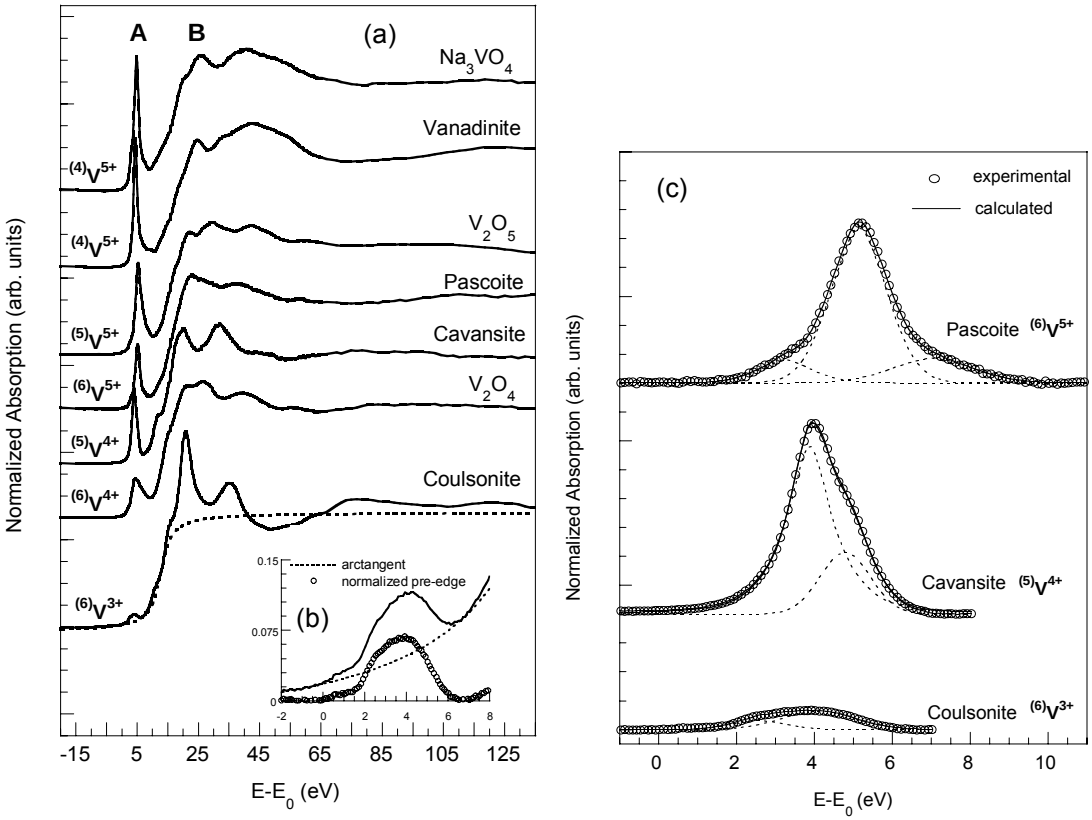



*Figure II-20 : (a) Spectres XANES des composés de référence étudiés ($^{(n)}V^{i+}$, n renseigne sur la symétrie – voir Tableau II-15 - et i sur le degré d'oxydation), (b) étapes d'extraction et de (c) décomposition des prépics.*

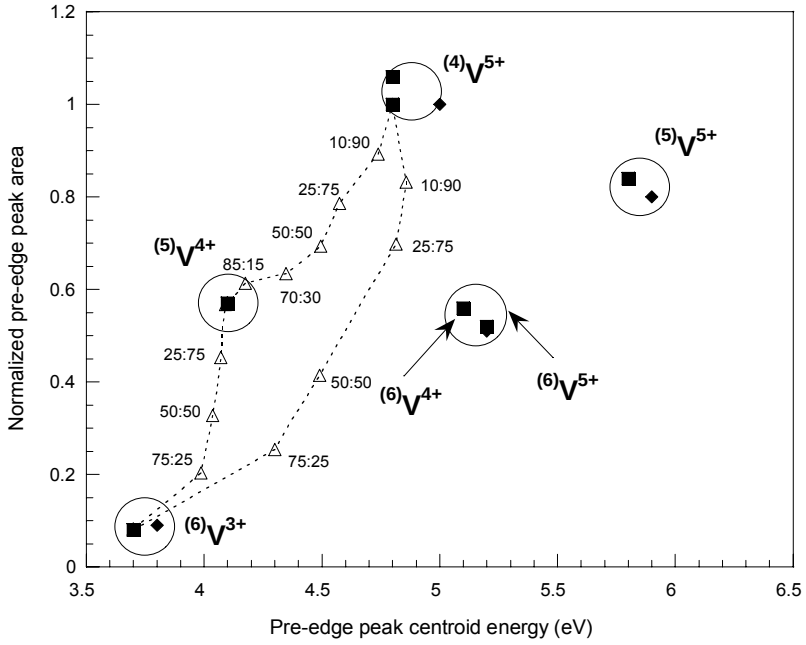



*Figure II-21 : Relation entre l'aire du prépic et son centroïde pour les composés de référence ($^{(n)}V^{i+}$, avec i degré d'oxydation et n indiquant la symétrie)*

*Remarque* : La fonction Pseudo-Voigt est souvent utilisée pour modéliser la transition électronique 1s-3d car elle permet de considérer simultanément une composante Lorentzienne (qui traduit généralement l'élargissement dû à la largeur des niveaux électroniques), ainsi qu'une composante Gaussienne (qui traduit généralement l'élargissement instrumental) (83).

Les triangles (Δ) de la Figure II-21 montrent l'évolution entre deux pôles $^{(n)}V^{i+}$ et permettent d'identifier la spéciation du V lorsque celui-ci est présent sous deux formes dans un échantillon (mélange en terme de degré d'oxydation ou de symétrie). Ces données sont obtenues par des combinaisons linéaires entre deux prépics expérimentaux (Figure II-22). La validité de ces combinaisons linéaires a été confirmée par une approche expérimentale. Ainsi, le spectre expérimental d'un mélange comprenant 70 % molaire de Cavansite et 30% molaire de Vanadinite présente bien un prépic similaire à celui obtenu par combinaison linéaire (70 :30) entre celui de la Cavansite et celui de la Vanadinite (Figure II-22).

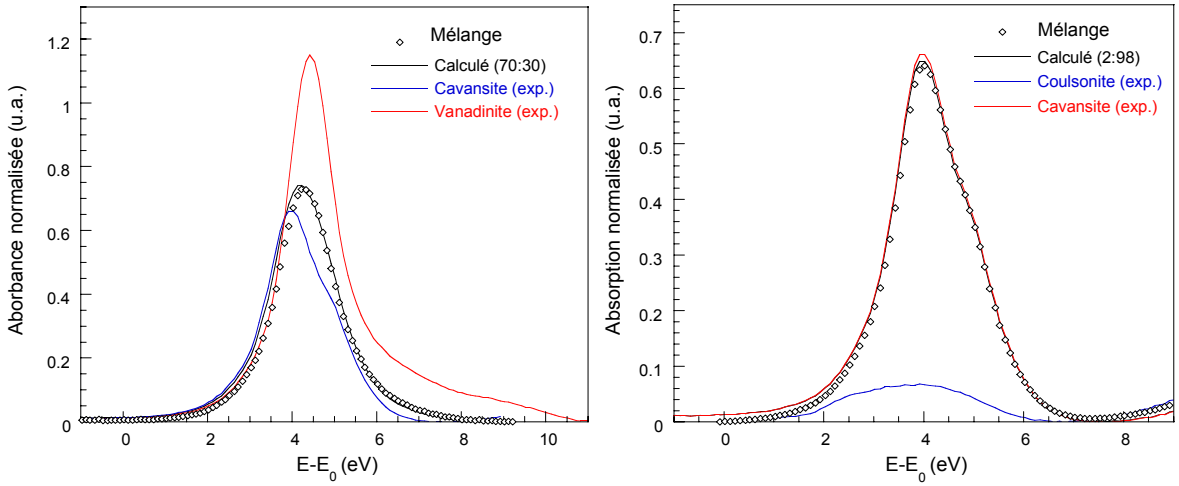



*Figure II-22 : Combinaisons linéaires (Calculé) entre les prépics de la Cavansite et de la Vanadinite et ceux de la Coulsonite et de la Cavansite (extraits des spectres expérimentaux (exp.)). Les combinaisons linéaires sont comparées au prépic d'un mélange comprenant 70% molaire de Cavansite et 10% molaire de Vanadinite et d'un mélange comprenant 2 % molaire de Coulsonite et 98 % molaire de Cavansite (Mélange).*

### 5.4 Interprétation des oscillations EXAFS

#### *5.4.1 Extraction du spectre EXAFS*

L'enregistrement du spectre d'absorption μ(E) ne donne pas accès directement au spectre EXAFS. Une étape préalable d'extraction du signal en plusieurs étapes est nécessaire (Figure II-23). Elle est réalisée à l'aide des programmes « EXAFS pour le Mac » de Michalowicz (84).

(a) Après soustraction de $\mu_0$ et normalisation par rapport à Δμ (voir le traitement des spectres XANES), l'absorption atomique ($\mu_1$), qui correspond à l'absorption de l'atome central considéré comme isolé (état « gaz monoatomique ») et donc sans oscillation après seuil, est déterminée à l'aide de polynômes de différents degrés afin d'isoler la partie oscillante (Figure II-23, a).

(b) La fonction d'onde $\chi(k)$ du signal EXAFS est alors obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\mu_1(k) - \mu_0(k)}.$$

Le numérateur a pour fonction d'extraire les oscillations EXAFS de la variation générale de l'absorption de l'échantillon et le dénominateur a une fonction de normalisation de l'intensité du signal. Une fois les oscillations isolées et normalisées, on obtient le spectre EXAFS $\chi(k)$, exprimé en fonction du vecteur d'onde k, qui correspond à la somme des contributions de toutes les paires atomiques (jusqu'à un rayon d'environ 5 à 6 Å) (Figure II-23, b).

(c) Afin de « visualiser » chacune des contributions, on réalise une transformée de Fourier (TF) de $k^n.\chi(k)$ (avec $1 \leq n \leq 3$) qui permet de passer de l'espace réciproque (en $Å^{-1}$) à l'espace réel (Å). On obtient ainsi une pseudo fonction de distribution radiale (FDR) (module de la partie réelle de la TF), qui représente la probabilité de rencontrer un atome rétrodiffuseur à une distance donnée. La FDR présente plusieurs pics centrés à des distances $R'_i$ de l'atome central (décalées de 0.3-0.4 Å par rapport aux distances réelles, $R'_i=R_i+\Delta R$) dont l'amplitude est grossièrement proportionnelle au nombre de voisins $N_i$ (Figure II-23, c).

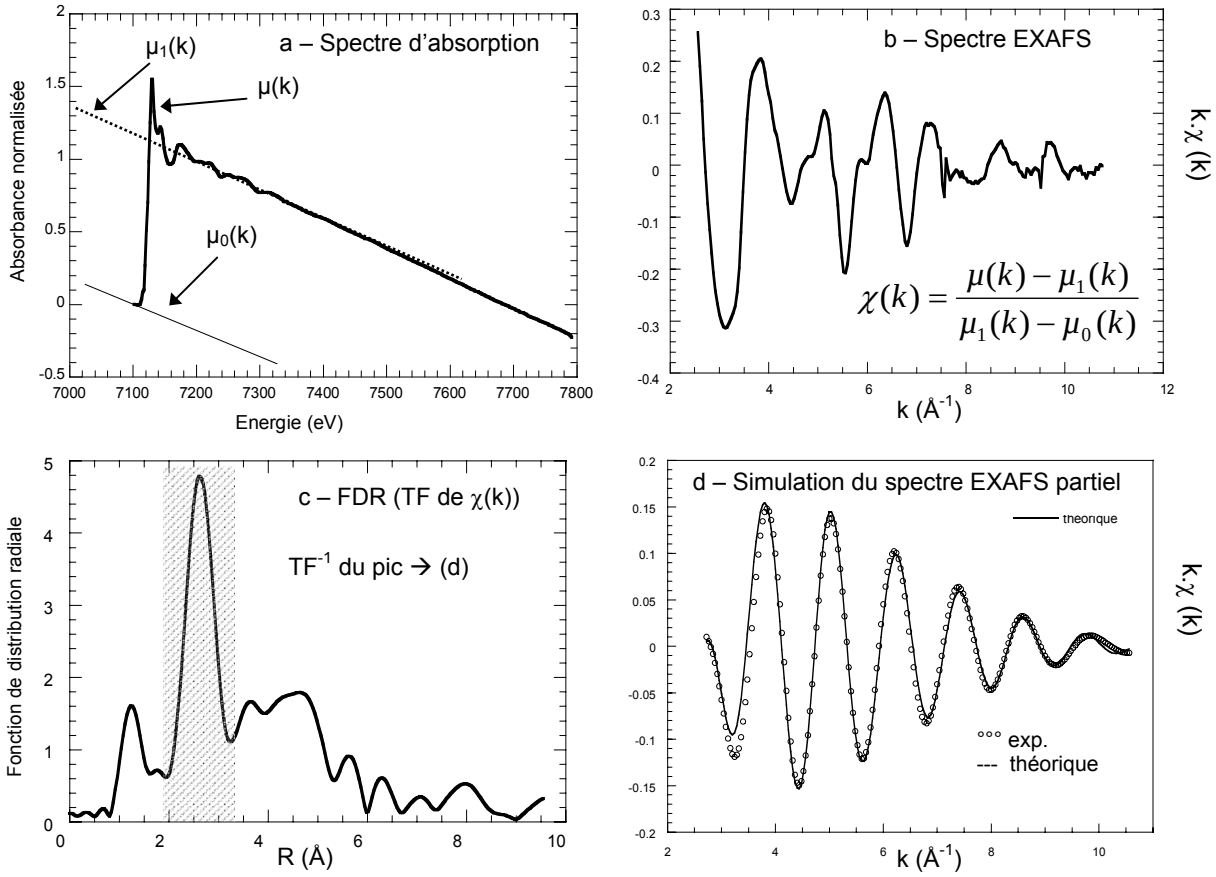



*Figure II-23 : Différentes étapes d'extraction du signal EXAFS (exemple au seuil K du Fe)*

### *5.4.2 Combinaison linéaire de spectres EXAFS*

Dans un premier temps, il est possible de réaliser des combinaisons linéaires entre les spectres EXAFS. L'objectif est de comparer le spectre EXAFS d'un échantillon à ceux de composés de référence de structure connue, et ainsi d'estimer qualitativement l'environnement atomique de l'atome cible dans l'échantillon. Il s'agit d'une première approche simple et rapide à mettre à oeuvre (85) par rapport à la simulation numérique. Elle est toutefois relativement peu précise (15 à 20 % d'erreur) et nécessite l'acquisition d'une base de spectre de référence la plus exhaustive possible pour pouvoir être réellement efficace.

### *5.4.3 Simulation numérique du spectre EXAFS*

Le but de la modélisation du spectre EXAFS est d'identifier **le nombre, la nature et la distance des atomes voisins de l'atome absorbeur.**

Du fait de la réciprocité de la TF, la procédure consiste à sélectionner un pic de la FDR et à en effectuer la TF inverse (Figure II-23, d) afin d'isoler les contributions EXAFS correspondant à un nombre limité de paires atomiques (atome absorbeur- atome retrodiffusé). Puis, l'objectif est de recalculer ce spectre expérimental partiel, en fréquence et en amplitude, par une approche théorique basée sur l'équation EXAFS et la diffusion simple (logiciel « Round Midnight » issu des programmes « EXAFS pour le Mac » de Michalowicz (84)). La procédure consiste à déterminer progressivement certains paramètres pour ne plus avoir, en fin de procédure, qu'à affiner des variables non corrélées (Figure II-24).

Les paramètres de la simulation se regroupent en deux catégories :

- les termes structuraux : $N_i$, $\sigma$, $\lambda$, $R_i$, $\Delta E_0$

avec $N_i$ le nombre de voisins de nature i

$R_i$ la distance entre l'atome central et l'atome voisin retrodiffuseur

$\sigma_i$ le facteur de Debye-Waller

$\Gamma_i$ tel que $\lambda_i = k/\Gamma_i$ et $\lambda_i$ le libre parcours moyen

$\Delta E_0$ l'écart entre le seuil d'absorption du composé étudié et la valeur du seuil choisi pour le calcul ou l'extraction des fonctions de phase et d'amplitude

- les termes électroniques : A, $\Phi$, $S_0^2$

avec A(k) et $\Phi$(k) les fonctions d'amplitude et de phase associées à chaque paire atomique (et donc fonction de la nature de l'atome voisin i)

$S_0^2$ un facteur de réduction (égal à 1 ou bien fixé à partir de l'analyse de composés de référence)

Les fonctions d'amplitude et de phase sont associées à des ondes théoriques calculées par le code FEFF (86) et validées par des composés de référence de structure connue.

*Remarque* : Lorsqu'il existe plusieurs paires atomiques, de même nature mais à des distances différentes, le signal EXAFS présente un accident dans sa phase appelé « battement ». Les battements sont situés à des valeurs de k telles que $k=n\pi/2\Delta R$ (n entier $\neq 0$) où $\Delta R$ est l'écart entre les distances de chacune des paires atomiques. En pratique, la valeur maximale de k étant égale dans notre cas à 14 $Å^{-1}$ (au-delà le bruit est trop important), deux contributions seront discernables si $\Delta R$ est au minimum de 0,11-0,13 Å.

La précision obtenue sur la distance $R_i$ est d'environ $\pm$ 0,02 Å, et celle sur le nombre de voisins $N_i$ est d'environ $\pm$ 20 %.

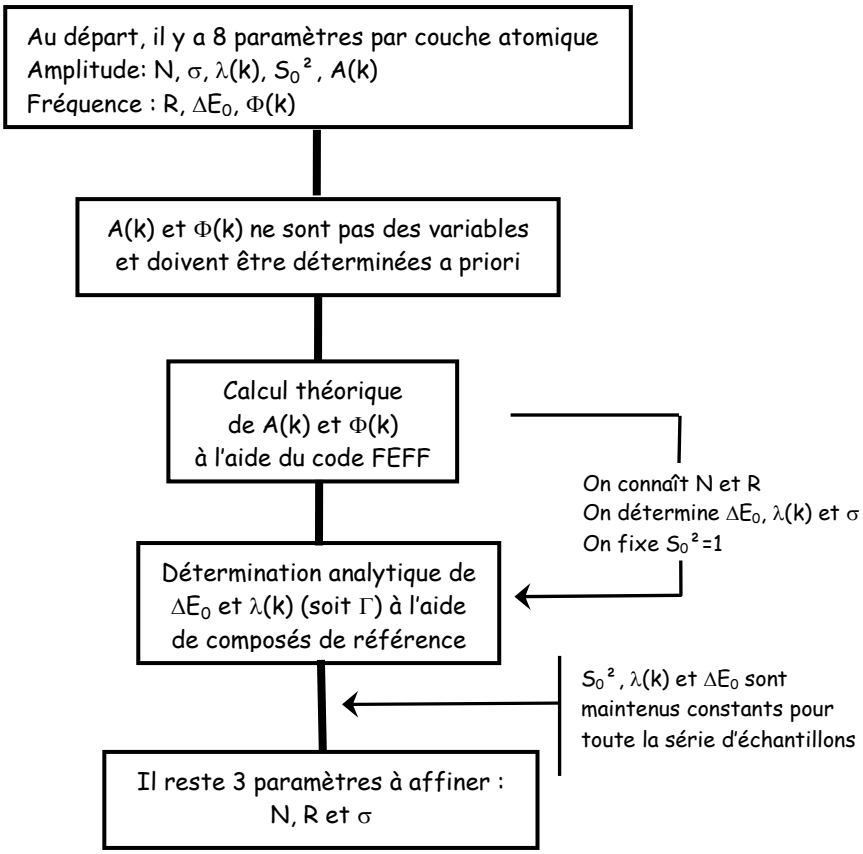



*Figure II-24 : Organigramme de la procédure d'affinement*

Les simulations sont effectuées avec un nombre de paramètres variables, toujours inférieur au nombre de paramètres indépendants. Le nombre de paramètre indépendant (degré de liberté) est défini par (84) :

$$N_{indépendant} = \frac{2\Delta k \times \Delta R}{\pi}$$

Avec :

– $\Delta K$, le domaine du vecteur d'onde k du spectre EXAFS partiel simulé

– $\Delta R$ la largeur de la TF inverse

## 5.5 Mise en oeuvre expérimentale

### *5.5.1 Le rayonnement synchrotron*

La mesure du coefficient d'absorption nécessite un flux de photons incident important, dont l'énergie peut varier de manière continue sur un grand domaine énergétique : celle-ci est donc le plus souvent réalisée avec un rayonnement synchrotron.

Le rayonnement synchrotron est la radiation électromagnétique émise par des électrons circulant à des vitesses relativistes (1 à 6 GeV) le long d'une trajectoire circulaire. Les électrons sont stockés dans un anneau de stockage maintenu sous ultravide. Le rayonnement est émis lorsque ces particules sont deviées, dans les aimants de courbure (cas de FAME, voir Tableau II-16) et les éléments d'insertion (cas d'ID21) installés sur les sections droites de l'anneau de stockage. Les propriétés du rayonnement synchrotron dépendent principalement du courant et de l'énergie du faisceau d'électron qui circule dans l'anneau de stockage ainsi que des dispositifs d'insertion.

### *5.5.2 Lignes de lumière*

Une ligne de lumière dédiée à l'acquisition de spectres d'absorption X est principalement composée des éléments suivants (Figure II-25) :

- un monochromateur qui permet de sélectionner une longueur d'onde dans le spectre continu du rayonnement synchrotron selon la loi de Bragg.
- un ou plusieurs miroirs qui rejettent les longueurs d'ondes harmoniques (avant et après le monochromateur).
- des fentes verticales et horizontales afin de limiter la taille du faisceau.
- un détecteur de l'intensité du faisceau incident, $I_0$ (chambre à ionisation ou diode).
- un détecteur de l'intensité du faisceau transmis, $I_t$ (chambre à ionisation ou diode).
- un détecteur de l'intensité de fluorescence, $I_f$ (détecteur solide résolu en énergie).

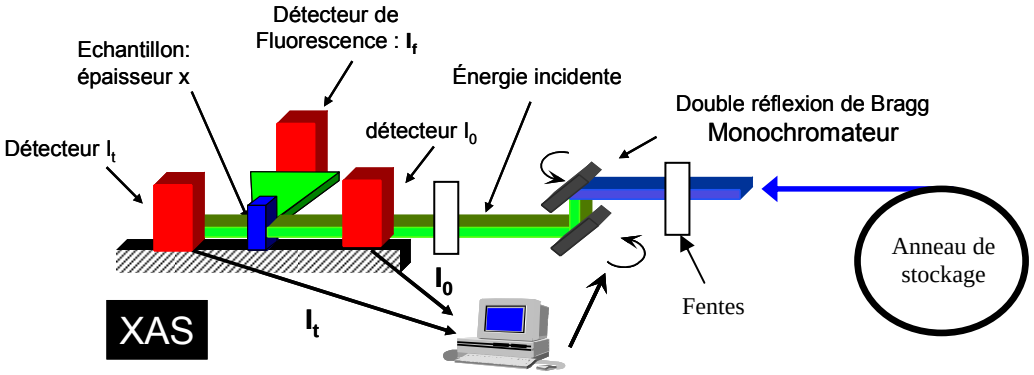



*Figure II-25 : Schéma simplifié d'une ligne de lumière dédiée à l'absorption des rayons X*

### *5.5.3 Seuils analysés et lignes de lumières utilisées*

Au cours de cette thèse, nous avons enregistré des spectres d'absorption X à différents seuils, dans plusieurs synchrotrons et sur différentes lignes de lumières, en utilisant au mieux leurs propres spécificités (Tableau II-16).

*Tableau II-16 : Seuils analysés et lignes de lumière utilisées*

| Synchrotron | Ligne de lumière | Seuil K du Cr | Seuil K du V | Seuil K du Fe | Seuil K du Mn |
|---|---|---|---|---|---|
| ESRF, Grenoble | FAME | XANES, EXAFS | XANES (EXAFS) | | |
| ESRF, Grenoble | ID21 | µ-XANES | µ-XANES | | |
| Elettra, Triestre, Italie | XAFS 11.1 | | XANES | XANES, EXAFS | |
| NSLS Brookhaven, USA | X 11.B | | | XANES, EXAFS | XANES, EXAFS |

La ligne FAME (BM30b) de l'ESRF (87,88) est dédiée à l'analyse des éléments traces. Son monochromateur est équipé d'un courbeur sur le second cristal qui permet de focaliser horizontalement le faisceau et d'obtenir ainsi un flux très intense (taille du faisceau de l'ordre de 300 µm FWHM en horizontal). De plus, le second miroir situé après le monochromateur permet de focaliser verticalement le faisceau (taille du faisceau de l'ordre de 200 µm FWHM en vertical). Son détecteur de fluorescence X, détecteur Canberra 30 éléments résolu en énergie, est également très performant.

Des spectres de µ-XANES ont pu être enregistrés sur la ligne ID-21 de l'ESRF (89,90). Cette ligne se caractérise par une importante focalisation de son faisceau incident par des lentilles de Fresnel (Fresnel Zone Plate, FZP) de 227 µm de diamètre. La taille du faisceau atteint 0.35×1 µm.

Les lignes de lumières utilisées à Elettra et NSLS sont elles plus classiques (Figure II-25).

### *5.5.4 Préparation des échantillons*

Les analyses globales (EXAFS et XANES) sont réalisées sur des grains de laitiers LAC préalablement finement broyés afin d'en assurer l'homogénéité puis pastillés. Les spectres EXAFS et XANES des échantillons ainsi préparés apportent une information globale : degré d'oxydation et environnement atomique moyen de l'élément cible dans les laitiers LAC.

Les mesures de µ-XANES ont été réalisées sur des sections de grains de laitier LAC, lixiviés en laboratoire (CTG-Leachcrete) et vieillis en lysimètre. Une expérience de µ-XANES débute par une étape de localisation de l'élément cible qui consiste à enregistrer des cartes élémentaires de fluorescence X (µ-SXRF). Le faisceau focalisé est ensuite pointé sur ces zones afin d'enregistrer un spectre d'absorption (µ-XANES). La difficulté dans le cas de l'analyse d'éléments traces réside dans l'identification des régions suffisamment riches (en Cr ou V) afin de pouvoir enregistrer un spectre µ-XANES peu bruité en un temps d'acquisition raisonnable (plusieurs heures).

## 6. Bilan des analyses réalisées

Les analyses cristallochimiques réalisées concernent trois échantillons de laitier LAC :

(1) grains de laitier LAC « bruts », fournis par le LCPC. Ces grains de laitier LAC sont pas ou peu altérés. Ils sont restés entre 3 et 6 mois sur une aire de stockage en Autriche avant leur arrivée en France, où ils sont depuis stockés dans des sacs en plastique hermétiques.

(2) grains de laitier LAC « bruts » ayant été lixiviés en laboratoire. Ces grains ont été prélevés à la fin du test de lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete.

(3) grains de laitier LAC « bruts » qui ont été vieillis 2 ans en lysimètre (fournis par le LCPC). Ces grains ont été échantillonnés dans la partie supérieure du lysimètre (proche de la surface).

Les analyses concernant les grains altérés (lixiviés ou vieillis) sont réalisées soit sur la section d'un grain, soit pour la seule couche altérée (en surface du grain) qui a été séparée mécanique du cœur du grain (non altéré), puis broyée. Le Tableau II-17 récapitule l'ensemble des analyses effectuées pour chaque échantillon de laitier LAC.

*Tableau II-17 : Bilan des analyses cristallochimiques multi-échelles réalisées*

| Techniques | LAC « brut » | LAC lixivié en laboratoire | | LAC vieilli en lysimètre | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | section de grain | couche altérée | section de grain | couche altérée |
| DRX | × | | × | | × |
| µ-DRX | | × | | × | |
| MEB-EDS | × | × | | × | × |
| µ-XRF | × | × | | × | |
| XAS (XANES, EXAFS) | | | | | |
| Seuil K du Cr | × | | × | | × |
| Seuil K du V | × | | XANES | | XANES |
| Seuil K du Fe | × | | × | | × |
| Seuil K du Mn | × | | × | | |
| µ-XANES | | | | | |
| Seuil K du Cr | | | | × | |
| Seuil K du V | | × | | × | |

*Remarque générale* :

La dernière étape de cette thèse aborde la modélisation géochimique à l'aide du code de calcul CHESS (**CH**emical **E**quilibrium of **S**pecies and **S**urfaces) (91). Les performances de ce code ainsi que les concepts physico-chimiques et les lois mathématiques sur lesquels il repose, seront présentés plus en détails dans le chapitre VI, consacré à la modélisation géochimique des laitiers LAC.

# CHAPITRE III

# LIXIVIATION DES LAITIERS LAC

# ET RELARGAGE DU CHROME ET DU VANADIUM

# CHAPITRE III. LIXIVIATION DES LAITIERS LAC ET RELARGAGE DU CHROME ET DU VANADIUM

## INTRODUCTION

La caractérisation du comportement à la lixiviation des laitiers LAC et des flux des éléments émis n'a fait l'objet que de rares études, s'appuyant généralement sur des essais de lixiviation conventionnels, à l'échelle du laboratoire et à court terme (quelques heures). On peut citer les trois principales études, allemandes et américaine, dont les principaux résultats sont synthétisés dans le Tableau III-1. Les tests utilisés lors de ces études sont des tests de lixiviation statique (à rapport L/S fixe) normalisés. Le choix des éléments dosés fluctue d'une étude à l'autre.

*Tableau III-1 – Synthèse des études abordant la lixiviation des laitiers LAC*

| | Motz et al. (7) Allemagne | Larm et al. (38) Allemagne | Proctor et al. (9) USA | Proctor et al. (9) USA |
|---|---|---|---|---|
| Test de lixiviation | DEV-S4 | DEV-S4 | TCLP | ASTM |
| Granulométrie utilisée | 8/11 mm | 8/11 mm | | |
| Durée du test | 24 heures | 24 heures | 18 heures | 18 heures |
| L/S | 10 | 10 | 20 | 20 |
| Solution lixiviante | Eau déminéralisée | Eau déminéralisée | Acide acétique (pH = 2.8) | Eau déminéralisée |
| Caractéristique de l'éluat | Maximale | Moyenne/ Max | Moyenne/Max | Moyenne |
| pH | 12.8 | 12.1/12.7 | | |
| Conductivité (mS/cm) | 500 | 269/765 | | |
| $Cr_{tot}$ (mg/l) | 0.05 | 0.001/0.04 | 0.01/0.04 (5) | ND |
| $Cr^{6+}$ (mg/l) | 0.03 | 0.01/0.02 | ND** | ND |
| V (mg/l) | NA | 0.02/0.05 | NA | 0.0087 |
| Zn (mg/l) | 0.05 | 0.01/0.01 | 0.07/0.42 | ND |
| Ba (mg/l) | NA | NA* | 0.41/4.6 (100) | 0.11 |
| F (mg/l) | NA | 2/8 | NA | NA |
| $SO_4^{2-}$ (mg/l) | 30 | 22/45 | NA | 2.7 |

**NA : non analysé, **ND : non détecté*

*Les valeurs entre parenthèses indiquent les valeurs seuils à ne pas dépasser, établies pour le test TCLP.*

Motz et al. (16) comparent les valeurs de pH, de conductivité et de teneur en $Cr^{6+}$ de leurs éluats aux critères environnementaux établis par les organismes allemands. Ils concluent que la valorisation des

laitiers LAC ne présente pas de risque environnemental. Proctor et al. (9) aboutissent à la même conclusion en comparant les concentrations des éluats avec les valeurs seuils établies pour le test utilisé (test TCLP). Larm (38) reste lui plus prudent, et mentionne un relargage non négligeable du V.

On peut également ajouter à cette liste l'étude de Huijgen et al. (92) abordant l'influence du pH sur la solubilisation des éléments qui composent le laitier LAC. Les résultats de cette étude seront comparés aux résultats du test de lixiviation statique ANC que nous avons réalisé.

Ces études semblent indiquer que l'altération des laitiers LAC (lors de la mise en contact avec une solution lixiviante) s'accompagne seulement d'un très faible relargage de ses éléments potentiellement toxiques, comme le Cr. Cependant, la question de la pertinence des tests de lixiviation normalisés, à l'échelle du laboratoire et à court terme, pour caractériser le potentiel polluant d'un déchet valorisé a souvent été posée. En effet, la diversité et la complexité des phénomènes ayant lieu au cours du processus de lixiviation ont rapidement mis en évidence les limites de l'usage des essais normalisés pour prévoir les effets potentiels sur les eaux et les sols d'un déchet en situation réelle dans les ouvrages (routes, remblais …).

Les risques environnementaux associés à la valorisation des laitiers LAC dans les chaussées sont donc encore peu connus. De plus, une étude récente des impacts sur l'homme et les écosystèmes lors de l'utilisation des laitiers LAC a montré que le risque direct pour l'homme était faible, mais qu'une évaluation des risques environnementaux par site demeurait nécessaire (93).

Ce chapitre a pour objectif de compléter les données sur le relargage des différents éléments au cours de la lixiviation des laitiers LAC, et notamment sur le relargage des éléments traces potentiellement toxiques pour l'environnement (Cr et V). Il présente l'ensemble des résultats obtenus à l'aide de différents tests de lixiviation (lixiviation statique et dynamique en laboratoire et lixiviation en lysimètre) : quantités relargués et cinétiques de relargage, et apporte des réponses aux questions suivantes :

- Quels sont les éléments les plus mobiles ?
- Dans quelles conditions ?
- S'agit-il d'éléments potentiellement polluants ?
- Quelles sont les cinétiques de relargage des éléments ?

Le lysimètre offre l'avantage de reproduire la lixiviation des laitiers LAC dans des conditions proches des conditions d'exposition réelles du laitier LAC valorisé en sous-couches routières. De plus, ce test s'affranchit des difficultés liées au transfert d'échelle.

Les tests de lixiviation en laboratoire n'apportent pas d'informations sur l'impact environnemental lié à la valorisation des laitiers LAC mais ils permettent d'étudier et de quantifier le relargage des éléments dans des conditions contrôlées (rapport L/S, pH, température). Ces tests permettent également d'accélérer l'altération. Ils permettent donc d'identifier plus facilement les mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation des laitiers LAC.

# A. INFLUENCE DU pH SUR LA SOLUBILISATION DES POLLUANTS

## 1. Capacité de neutralisation acido-basique

L'essai ANC a permis de déterminer la résistance acido-basique des laitiers LAC (Figure III-1).

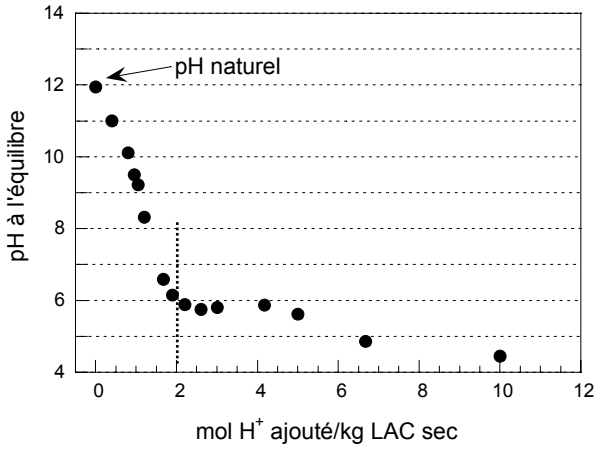



*Figure III-1 : Capacité de neutralisation acido-basique des laitiers LAC (< 1 mm)*

Le laitier LAC est un matériau très basique, c'est-à-dire qu'il impose un pH élevé à la solution lors de son immersion. La solution (eau pure, initialement à pH 7) en équilibre avec le laitier LAC atteint un pH de 11.95 (pour un rapport liquide sur solide (L/S) de 10) (Figure III-1). Ce pH est appelé « pH naturel ». Il est élevé par rapport au pH naturel du laitier d'aciérie électrique et celui d'autres déchets (ex. MIOM) mais reste inférieur à celui du ciment Portland (Tableau III-2).

*Tableau III-2 : pH naturel de différents matériaux*

| Matériaux | pH naturel | Remarque | Référence |
|---|---|---|---|
| Laitier LAC | 11.95 | Test ANC, L/S = 10, 48 heures | |
| Laitier LAE* | 10.0 | Test ANC, L/S = 5, 168 heures | (94) |
| Ciment Portland | 12.5 – 13.5 | | (95) |
| Ciment Portland artificiel CEM I | 12.57 | Test ANC, L/S = 10, 7 jours | (44) |
| Scories de première fusion de Pb et de Zn | 10.5 | Test ANC, L/S = 10, 48 heures | (96,97) |
| Liant routier (cendres volantes de centrales thermiques au charbon et chaux) | 12.57 | Test ANC, L/S = 10, 7 jours | (44) |
| Mâchefer d'incinération des ordures ménagères (MIOM) après maturation | 9.25 | Test ANC, L/S = 5, 168 heures | (98) |

**Laitier d'aciérie électrique (LAE)*

La courbe ANC obtenue présente deux parties (Figure III-1) :

(1) Dans le domaine de pH basique et neutre (pH > 6), le laitier LAC possède un faible pouvoir tampon. La pente de la courbe ANC est élevée : une chute de pH de 6 unités est obtenue après ajout de 2 mol $H^+$/kg LAC.

(2) Dans le domaine de pH acide (pH < 6), le laitier LAC présente un fort pouvoir tampon. La courbe ANC présente un pallier : cela signifie que le laitier LAC est résistant à l'attaque acide. Les ions $H^+$ ajoutés sont consommés par une réaction chimique (dissolution d'une phase) qui tamponne le système.

## 2. Solubilisation des éléments en fonction du pH

L'essai ANC permet également d'étudier l'influence du pH sur la solubilisation des éléments (Figure III-2). Les éléments analysés sont les éléments majeurs (Ca, Si, Mn, Fe, Mg), ainsi que les autres éléments présents à plus de 200 mg/kg dans les laitiers LAC (Ti, Cr, V et Ba). Il faut noter que les teneurs en Si dans les éluats sont légèrement surestimées à cause d'une pollution par l'acide ajouté.

L'Al, le S et le P n'ont pas pu être dosés lors de ce test. Cependant, les courbes de solubilisation que nous avons obtenus sont proches de celles obtenus par Huijgen et al. (92) pour des laitiers LAC provenant également de l'aciérie autrichienne Linz Donawitz. Leur procédure expérimentale (« pH Static Test », essai hollandais normalisé (44)) diffère légèrement du test ANC. Le pH de la solution lixiviante est ajusté pendant toute la durée du test (48 heures) par ajout d'une solution d'acide. Le rapport L/S, initialement de 10, évolue donc au cours du test (jusqu'à un maximum de 12). Mais on peut s'appuyer sur les courbes de solubilisation en fonction du pH de Al, S et P de cette étude hollandaise.

Le Ca et le Si ont un comportement similaire. On distingue deux pentes sur leurs courbes de solubilisation, qui peuvent correspondre à la dissolution de deux phases différentes.

Le Fe et le Mn sont très peu mobiles en milieu neutre et basique. Leurs mobilités augmentent rapidement et fortement en milieu acide (pH < 6). On observe une différence de mobilité entre ces deux éléments pour des pH compris entre 6 et 8 (la solubilisation du Mn est alors supérieure à celle du Fe).

Le Mg est très peu relargué à des pH basiques (pH > 10) mais sa courbe de solubilisation présente un saut pour un pH inférieur à 11. Le relargage du Mg est donc plus important à pH < 10. Enfin, la solubilisation du Ti reste très faible pour tous les pH et elle augmente légèrement en milieu acide.

Le Ba est lui plus mobile. Sa fraction totale relarguée à pH naturel (pH = 11.95) est de 0.6 % (après 48 heures de lixiviation). Cet élément est présent dans les laitiers LAC à de très faibles teneurs (223 mg/kg), les concentrations de cet élément dans les éluats restent donc relativement faibles (excepté en milieu très acide).

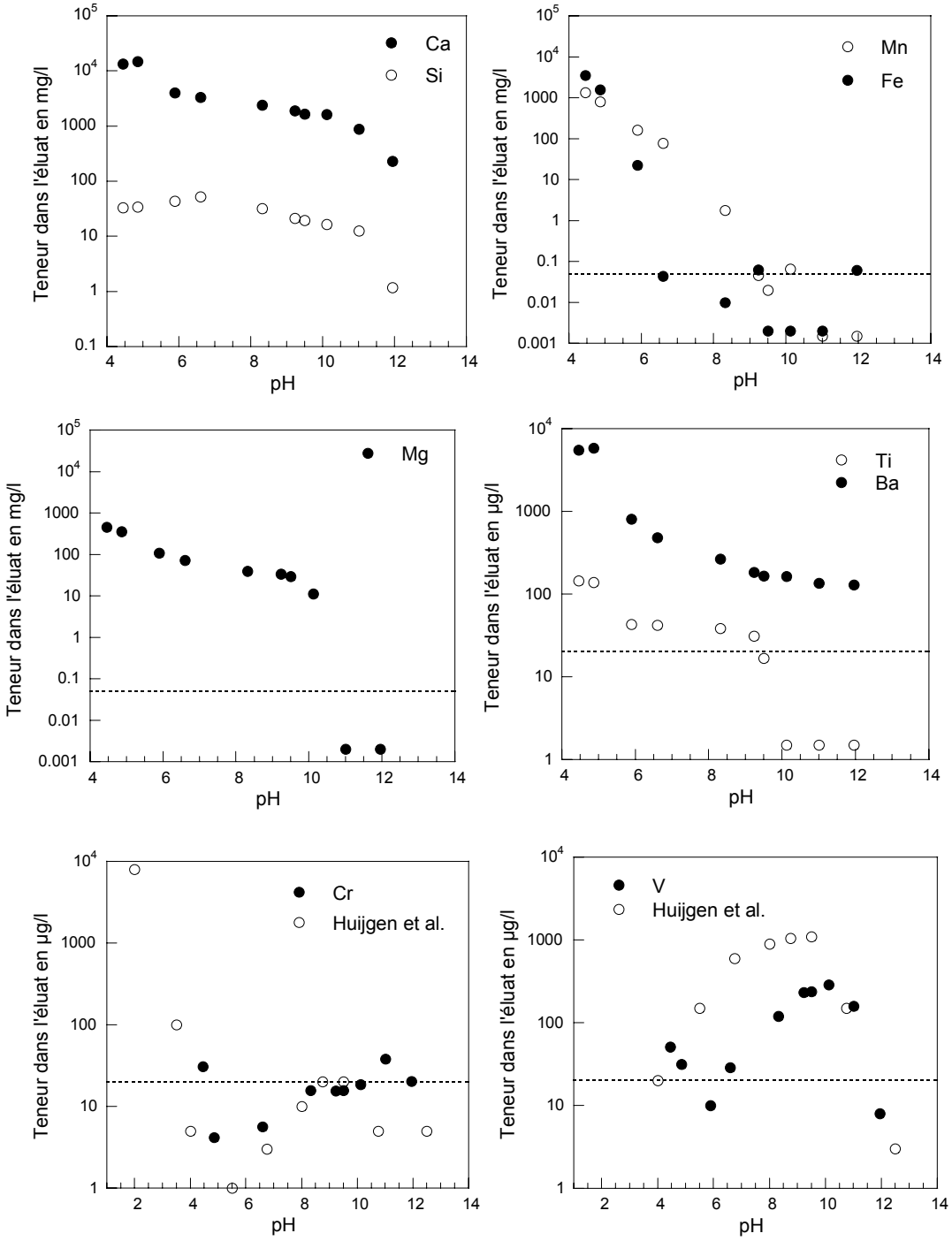



*Figure III-2 : Solubilisation des éléments en fonction du pH, (---) limites de détection.*

*Tableau III-3 : Limites de détection et incertitudes des analyses ICP-AES*

| | Limite de détection (µg/l) | Incertitudes |
|---|---|---|
| Ca | 50 | 5 % |
| Si | 50 | 5 % |
| Fe | 50 | 5 % |
| Mn | 50 | 5 % |
| Mg | 50 | 13 % |
| Ti | 20 | 5 % |
| Ba | 20 | 5 % |
| Cr | 20 | 10 % |
| V | 20 | 5 % |

D'après Huijgen et al. (92), l'Al présente un comportement amphotère. Sa solubilisation est maximale en milieu très acide (pH<4) et très basique (pH>11). Pour les valeurs de pH intermédiaires, cet élément est très peu soluble (Figure III-3).

De plus, toujours d'après Huijgen et al. (92), la solubilisation du S est relativement élevée et indépendante du pH lorsque le pH est inférieur à 10 (Figure III-3). En milieu basique (pH > 11), la solubilisation du S chute.

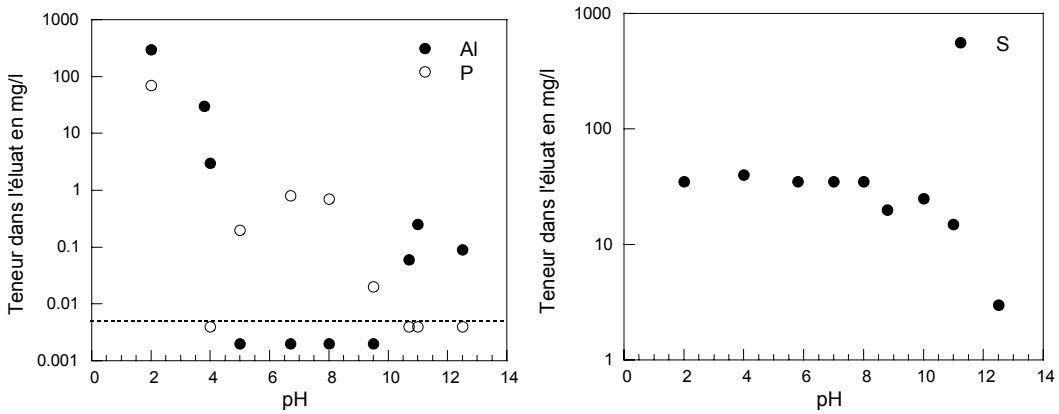



*Figure III-3 : Solubilisation de Al, P et S en fonction du pH (d'après Huijgen et al. (92))*

On s'intéresse plus particulièrement aux courbes de solubilisation des deux éléments cibles de cette thèse : le Cr et le V.

Le Cr est un élément très peu mobile. Entre pH 12 et pH 4, sa fraction totale relarguée ($FR_{(Cr)}$) reste inférieure à 0.02 %. La teneur en Cr dans l'éluat augmente seulement en milieu très acide (pH < 4). La courbe de solubilisation obtenue est proche de celle obtenue par Huijgen et al. (92) (Figure III-2).

Le V présente un comportement très particulier. A pH naturel (pH proche de 12), la teneur de cet élément dans l'éluat reste faible mais elle augmente rapidement dès que le pH diminue légèrement (pH 11). Entre pH 6 et pH 12, sa courbe de solubilisation est en forme de « cloche » : cet élément présente un maximum de solubilisation entre pH 9 et pH 11 et sa fraction totale relarguée atteint alors 0.4 % (Figure III-2). La solubilisation du V est donc très sensible au pH en milieu basique (entre pH 8 et 12). Une faible variation de pH du milieu (par exemple une baisse du pH de 12 à 10) s'accompagne d'une modification du comportement du V (dans notre exemple, la mobilité du V augmente alors fortement). Ce résultat est important car ces valeurs de pH sont proches de celle du pH naturel des LAC.

La courbe de solubilisation obtenue par Huijgen et al. (92) présente des valeurs supérieures mais possède la même forme particulière.

On peut noter que cette courbe en forme de cloche est également observée par Huijgen et al. (92) dans le cas du P (Figure III-3).

La solubilité de tous les éléments analysés augmente en milieu acide (Figure III-2). Cependant, la courbe ANC a révélé que le laitier LAC était fortement alcalin et présentait un pouvoir tampon élevé pour des pH < 6. Il est donc peu probable que des pH très acides soient atteints en « conditions réelles » de valorisation des laitiers LAC. Au pH naturel des laitiers LAC (proche de 12), les éléments les plus mobiles (parmi les éléments dosés) sont le Ca, le Si, le Ba et le V.

## B. LIXIVIATION STATIQUE DES LAITIERS LAC

### 1. Quantités relarguées

Les tests de lixiviation statiques à rapport L/S constant ont permis de quantifier le relargage des éléments lors de la mise en équilibre statique de la solution lixiviante avec les grains de laitier LAC. Rappelons que dans la littérature, le rapport L/S est souvent considéré comme le paramètre traduisant la durée de l'altération : sur site le rapport L/S augmentant avec le temps. Néanmoins ce raccourci simpliste reste discuté et limité.

Les pH des éluats sont basiques et sont imposés par les laitiers LAC (Figure III-7 et Tableau II-7).

La Figure III-4 présente les quantités relarguées (g/kg LAC ou mg/kg LAC) et les fractions totales relarguées (FTR, %) pour les éléments analysés.

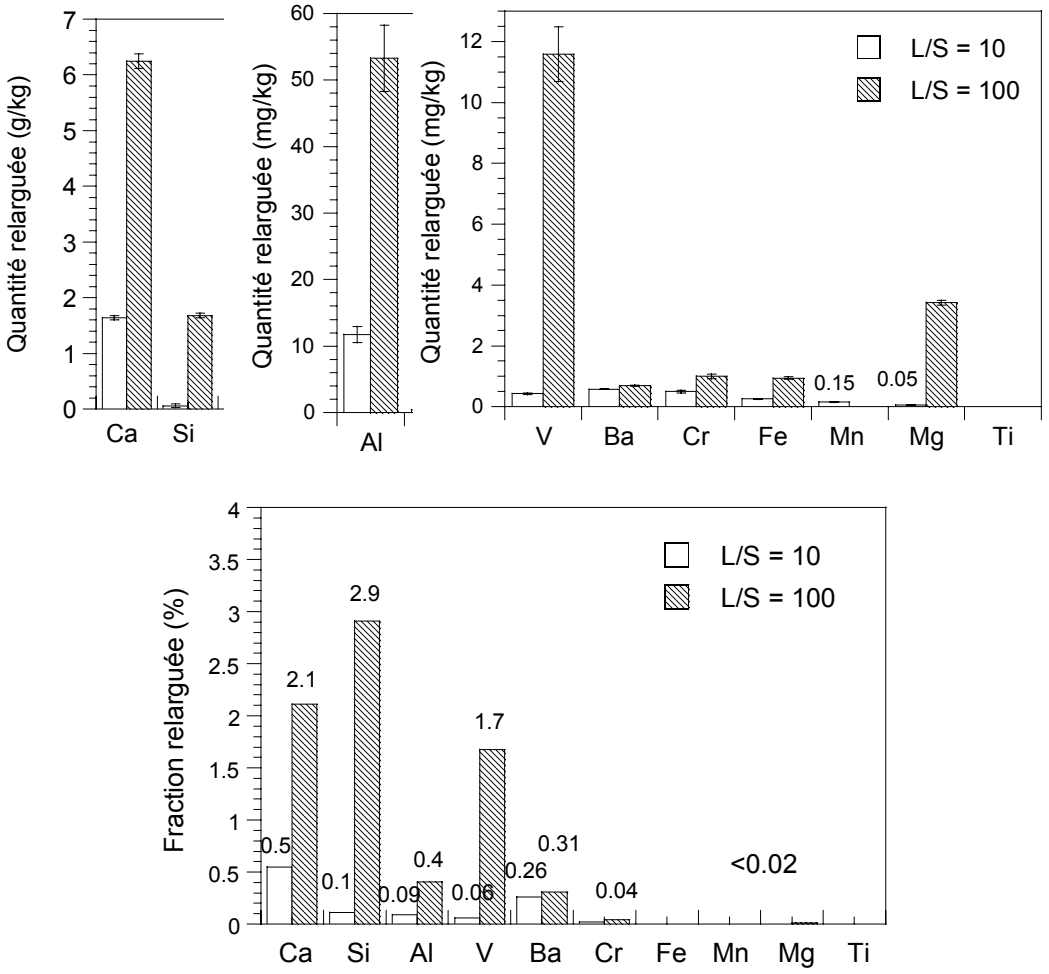



*Figure III-4 : Quantités relarguées (g(mg)/kg LAC) et fractions totales relarguées (%)après 15 jours de lixiviation statique des laitiers LAC à rapport L/S 10 et 100*

Lors d'une mise en contact statique de laitier LAC avec une eau pure (initialement à pH 7), les éléments les plus mobiles sont le Ca, le Si, l'Al, le Ba et le V. Les fractions totales relarguées de ces éléments sont les plus élevées.

Les autres éléments, Cr notamment, sont très peu relargués (Figure III-4). Leurs teneurs dans les éluats ainsi que leurs fractions totales relarguées sont très faibles. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors du test ANC.

## 2. Cinétiques de relargage

Les Figure III-5 et Figure III-6 présentent les cinétiques de relargage des éléments.

Les courbes de relargage de Ca, Al, Ba, Fe et Si tendent vers un plateau d'équilibre. On observe donc un ralentissement des cinétiques de relargage. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce ralentissement :

(1) L'écart à l'équilibre thermodynamique de la solution vis-à-vis des phases minéralogiques formant initialement le laitier LAC (phases primaires) diminue progressivement car les teneurs en éléments des éluats augmentent. La réaction de dissolution de ces phases est alors ralentie. En effet, la vitesse de réaction d'un minéral est dépendante de la chimie de la solution dans laquelle il est immergé. Plus l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique entre le minéral et la solution est important et plus la réaction est rapide, et inversement.

(2) Des phases minéralogiques secondaires se forment lors de la lixiviation et contrôlent ainsi les teneurs des éléments en solution. On atteint un état stationnaire entre la dissolution d'une phase primaire (à l'origine du relargage d'un élément) et la précipitation d'une phases secondaire.

(3) Une couche de protection se forme à la surface des grains de laitier LAC, limitant la diffusion et le relargage des éléments.

La courbe de relargage du Mg (à rapport L/S de 100) augmente puis chute brusquement après 8 jours de lixiviation. Elle traduit clairement la précipitation d'une phase secondaire qui piège le Mg en solution.

Le V présente également un comportement particulier. Après une période de relargage, la cinétique de cet élément est constante, elle n'est pas ralentie (courbe linéaire). Aucun mécanisme ne semble alors limiter le relargage du V.

*Remarque* : La cinétique de relargage du Ti n'est pas représentée car les teneurs de Ti dans les éluats ne sont pas dosables par ICP-AES (inférieures aux limites de détection).

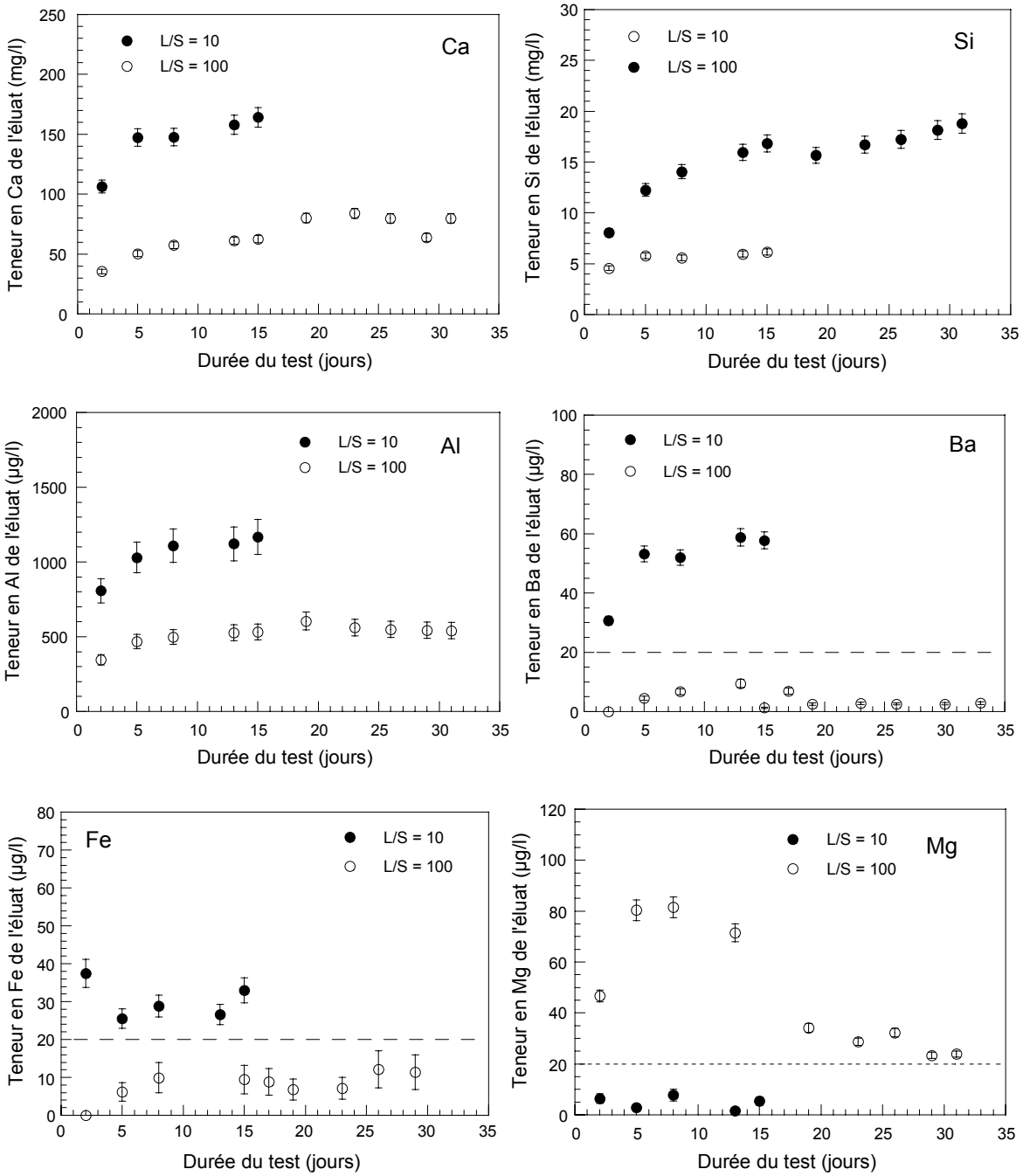



*Figure III-5 : Cinétiques de relargage de Ca, Si, Al, Ba, Fe et Mg. (---) limites de détection*

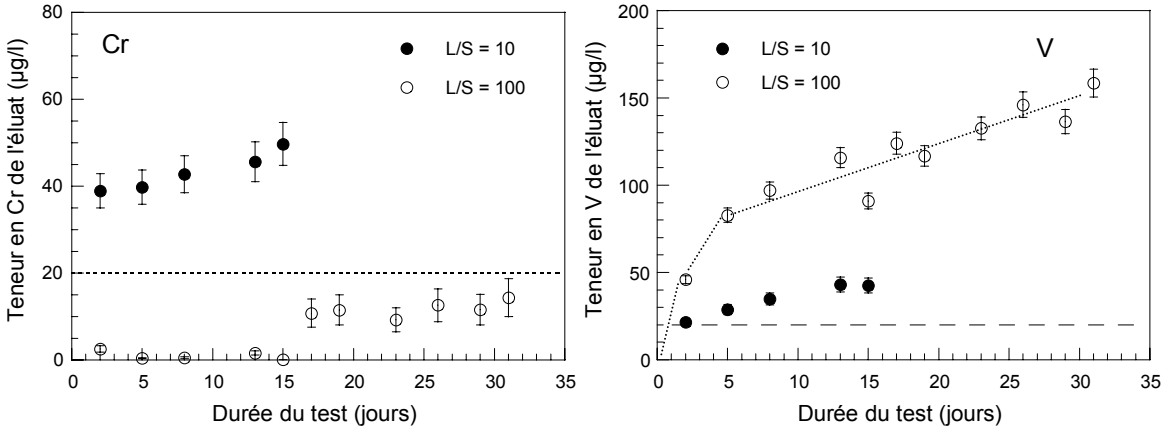



*Figure III-6 : Cinétiques de relargage du Cr et du V. (---) limites de détection*

## 3. Influence du rapport L/S

Pour tous les éléments analysés, les fractions relarguées augmentent avec le rapport L/S (Figure III-4). Cependant, deux comportements différents apparaissent en fonction des éléments analysés :

(1) Pour Ca, Al, Ba, Cr, Fe et Mn, l'augmentation du rapport L/S s'accompagne d'une baisse des concentrations dans les éluats par effet de dilution (Figure III-6 et Figure III-6). On rappelle que les deux tests sont réalisés avec un même volume de solution (1000 ml) et une masse de laitier LAC différente (10 g pour L/S 100 et 100 g pour L/S 10). Ainsi, les concentrations des éluats à rapport L/S 100 sont plus faibles que celles des éluats à rapport L/S 10. Les gradients de concentration sont alors plus élevés pour un rapport L/S de 100, ce qui explique le relargage plus important des éléments.

(2) Pour Si, V et Mg, les concentrations dans les éluats sont plus élevées à rapport L/S 100 qu'à rapport L/S 10 (Figure III-6). L'augmentation du relargage avec le rapport L/S ne peut donc pas s'expliquer par une augmentation du gradient de concentration.

On peut poser l'hypothèse que la teneur en Ca des éluats est à l'origine de ce ralentissement. En effet, cet élément est majoritaire dans les éluats et sa concentration est plus élevée à rapport L/S 10 qu'à rapport L/S 100. La vitesse de dissolution des phases minéralogiques riches en Ca pourrait donc être ralentie plus fortement à rapport L/S 10 qu'à rapport L/S 100. On rappelle que la vitesse de réaction d'un minéral est dépendante de la chimie de la solution dans laquelle il est immergé. Plus l'écart par rapport à l'équilibre thermodynamique entre le minéral et la solution est important, et plus la réaction est rapide, et inversement.

Si les phases minéralogiques contenant Si, Mg et V sont des phases riches en Ca, alors les fortes teneurs en Ca de l'éluat à rapport L/S 10 peuvent être à l'origine du contrôle cinétique du relargage de ses éléments.

Dans le cas particulier du V, l'augmentation du relargage avec le rapport L/S peut également s'expliquer par les variations de pH des éluats. Le pH à l'équilibre est théoriquement indépendant du rapport L/S. Les deux courbes de la Figure III-7 tendent en effet vers la même valeur de pH, mais cette valeur est atteinte plus lentement lors du test à L/S 100, que lors du test à L/S 10. Les variations de pH des éluats entre ces deux tests sont significatives au début des tests ($\Delta$pH maximal de 0.8). L'essai ANC a montré que la solubilisation du V est très sensible au pH entre pH 10 et 12 (Figure III-2) : elle augmente fortement dès que le pH diminue légèrement. Ainsi, dans les premiers jours du test, le pH de l'éluat est plus faible à L/S 100 qu'à L/S 10 et peut expliquer le plus fort relargage du V.

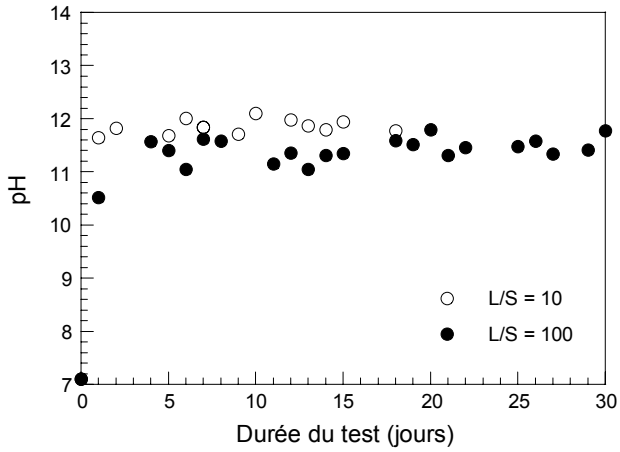



*Figure III-7 : pH des éluats en fonction de la durée du test*

## C. LIXIVIATION DYNAMIQUE DES LAITIERS LAC

### 1. Quantités relarguées

La lixiviation dynamique du laitier LAC en CTG-Leachcrete a permis de quantifier le relargage des éléments lorsque la circulation de la solution lixiviante est importante. Les grains de laitier suspendus dans le réacteur de lixiviation ne sont pas en équilibre avec la solution lixiviante. On rappelle que les pH mesurés dans le réacteur de lixiviation sont compris entre 8.5 et 9. Ils sont donc inférieurs aux pH des éluats des tests de lixiviation statique. Mais le pH mesuré dans le réacteur est probablement inférieur au pH à l'interface solide/liquide, entre les grains de laitier LAC et la solution lixiviante.

La Figure III-8 présente les quantités relarguées (g/kg LAC ou mg/kg LAC) et les fractions totales relarguées (FTR, %) des différents éléments dosés, après 130 jours de lixiviation dynamique de grains de laitier LAC en CTG-Leachcrete.

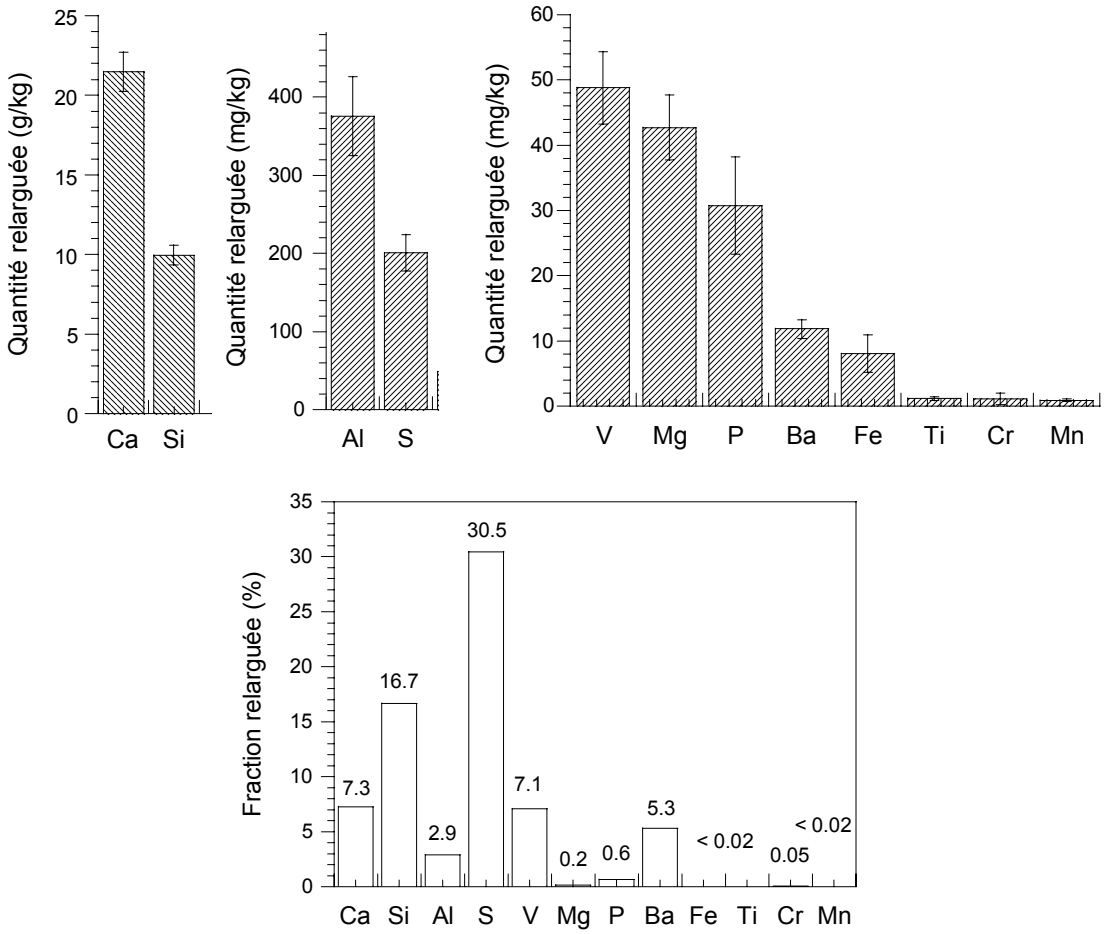



*Figure III-8 : Quantités relarguées (en g(mg)/ kg LAC) et fractions totales relarguées (%) après 130 jours de lixiviation dynamique des laitiers LAC*

Pour chaque élément, les quantités relarguées mesurées lors de la lixiviation du laitier LAC sont corrigées par rapport aux quantités relarguées lors de l'essai à blanc, c'est-à-dire apportées par l'altération propre de l'appareil expérimental : réacteur et ballon en verre borosilicaté, barreau aimanté et fil de pêche. Les éluats issus de l'essai à blanc contiennent principalement du Si. La pollution par l'altération de l'appareil expérimental est également relativement élevée pour Si, Al et Ba (mais elle reste inférieure à 10% des concentrations mesurées lors de l'essai), et négligeable pour les autres éléments, notamment pour le Cr et le V (Tableau III-4). On rappelle que l'essai à blanc a été réalisé à un pH proche de 7. Les corrections apportées présentent donc une part d'erreur liée à cette différence de pH (entre l'essai à blanc et le test de lixiviation des laitiers LAC).

*Tableau III-4 : Comparaison des quantités relarguées lors de l'essai de lixiviation et l'essai à blanc.*

| Masse relarguée (130 jours) | Ca | Si | Al | S | V | Mg | P | Ba | Fe | Ti | Cr | Mn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Essai (mg) | 1336 | 704 | 25.9 | 12.5 | 3.03 | 2.7 | 1.9 | 0.77 | 0.5 | 0.07 | 0.07 | 0.06 |
| Blanc (mg) | 0.8 | 85 | 2.6 | ND | ND | 0.04 | ND | 0.04 | ND | ND | ND | ND |
| Correction* | 0.06 % | 12 % | 10 % | - | - | 1.5 % | - | 4.8 % | - | - | - | - |

**Correction apportée pour chaque élément à ses quantités relarguées lors de la lixiviation du laitier LAC*

La conductivité des éluats est principalement liée aux fortes concentrations en Ca et Si. Ces éléments représentent deux des éléments majeurs formant le laitier LAC. Leur relargage traduit l'altération du laitier LAC, et plus précisément la dissolution des phases minéralogiques riches en Ca et Si. Les autres éléments majeurs qui composent le laitier LAC (Fe et Mn) sont très peu mobiles.

Parmi les éléments secondaires ; le Ti, le Mg et le P sont très peu mobile alors que le relargage de l'Al n'est pas négligeable.

Le Cr est un élément très peu mobile. Sa fraction totale relarguée n'est que de 0.05 % après 130 jours de lixiviation et les concentrations de Cr dans les éluats sont très faibles (Figure III-8, Figure III-9).

Le V montre un relargage non négligeable. Sa fraction totale relarguée atteint 7.1 % après 130 jours de lixiviation et ses concentrations sont relativement élevées (Figure III-8, Figure III-9). La courbe de solubilisation du V (Figure III-2, test ANC) a montré que la solubilisation de cet élément était maximale à des pH proches du pH des éluats de ce test (entre 8.5 et 9). Cet essai permet donc de quantifier le relargage du V dans des conditions « optimisées » de solubilisation.

Le S présent en traces dans les laitiers LAC a pu être dosé au cours de cet essai (contrairement aux essais précédents). Les résultats montrent que cet élément est fortement relargué. Il présente la plus forte fraction totale relarguée (30.5 %).

Il faut également noter que le relargage du Ba, autre élément trace, n'est pas négligeable (fraction totale relarguée de 5.3 %).

Les fractions totales relarguées des éléments les plus mobiles sont plus élevées que lors des tests de lixiviation précédents, statiques et plus courts. L'altération du laitier LAC est plus importante lors de ce

test. On peut donc s'attendre à observer une évolution significative des phases minéralogiques qui composent le laitier LAC, à l'aide d'analyses cristallochimiques.

## 2. Cinétiques de relargage

La Figure III-9 présente les cinétiques de relargage des éléments.

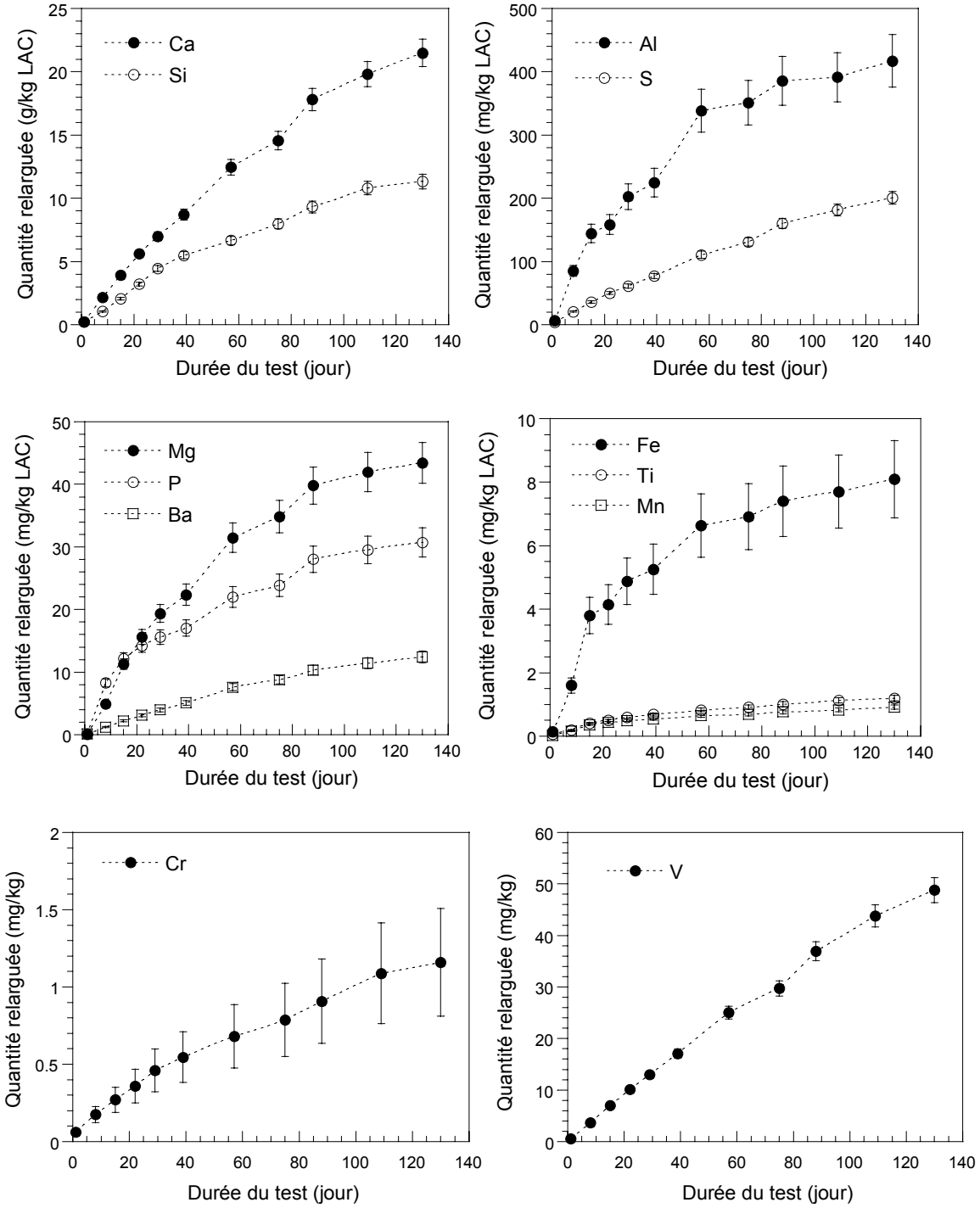



*Figure III-9 : Relargage cumulé des éléments en fonction du temps*

On observe un léger ralentissement des cinétiques de relargage de Al, Ca, Si, Mg, P, Fe, Ti, Mn et Cr (forme parabolique des courbes). Mais, ce ralentissement est moins important que lors de la lixiviation statique des laitiers LAC (Figure III-5). Les mécanismes contrôlant les cinétiques de relargage de ces éléments sont donc moins importants. Le fort débit de circulation de la solution lixiviante peut être à l'origine de ce plus faible ralentissement. En effet, les éléments mis en solution dans le réacteur sont rapidement entraînés vers le ballon d'accumulation. Cette circulation peut limiter la précipitation des phases secondaires, sans toutefois l'empêcher totalement.

D'autres éléments, V, S et Ba, présentent des courbes de relargage quasi-linéaires, qui traduisent des cinétiques de relargage constantes. Ces éléments peuvent être considérés comme de « bons traceurs » de l'altération de leurs phases porteuses (phases minéralogiques contenant du V, S ou Ba).

## D. VIEILLISSEMENT EN LYSIMETRE

Les résultats associés à ce test s'inscrivent dans le cadre du projet européen de recherche SESAR et seront publiques dès l'émission du rapport final. C'est pourquoi, peu de données sur le relargage des éléments lors du vieillissement des laitiers LAC en lysimètre sont actuellement disponibles.

Bien qu'incomplètes, ces résultats restent néanmoins très importants. En effet, il n'existe à ce jour que très peu de données sur les flux d'éléments émis lors de l'altération de laitiers LAC en conditions réelles d'exposition (99,100), et aucune concernant l'évolution minéralogique des laitiers LAC. La lixiviation en lysimètre (échelle pilote) présente l'avantage de s'approcher des conditions réelles auxquelles sont soumis les laitiers LAC valorisés, contrairement aux tests de lixiviation à l'échelle du laboratoire. Cet essai permet également d'aborder la délicate question du transfert d'échelle (du laboratoire à l'échelle pilote) et l'influence des conditions hydrodynamiques non saturées (qui caractérisent le lysimètre, voir chapitre II). On rappelle que le rapport L/S mesuré en sortie du lysimètre est très faible (en moyenne 0.025).

### 1. Alcalinité des éluats

Le pH des éluats recueillis à la base du lysimètre est élevé, il est compris entre 12.5 et 13 durant toute la durée de l'essai (Figure III-10), et ce malgré que l'eau de pluie (la solution lixiviante) ait un pH acide (pH moyen en entrée de lysimètre égal à 5.9) . Roadcap et al (99) ont analysé les eaux souterraines à proximité d'un site de stockage de laitiers LAC (Lake Calumet, région de Chicago, Illinois) et insistent sur leur forte alcalinité (pH de l'aquifère de 12.8).

Ce premier résultat est important d'un point de vue environnemental car les eaux naturelles n'ont généralement pas un pH aussi élevé, excepté pour quelques sites géologiques particuliers. On peut également noter que les pH des éluats sont supérieurs aux valeurs des normes sur le rejet des effluents et l'eau souterraine à usage industriel (Tableau III-5).

Les éluats très alcalins des laitiers LAC peuvent affecter la qualité des eaux souterraines et avoir un impact écologique négatif. En effet, lorsque des eaux très alcalines sont également riches en $Ca^{2+}$, une forte précipitation de calcite ($CaCO_3$) se produit, ce qui peut asphyxier les habitats aquatiques, littoraux et benthiques (des fonds marins) (100). On peut également noter qu'une absence de végétation a été observée autour des bassins naturels (mares) recueillant des éluats de laitier LAC (99,100).

La Figure III-10 indique également que malgré des variations de la qualité et du volume de la solution lixiviante (les précipitations naturelles), la conductivité des éluats reste relativement constante.

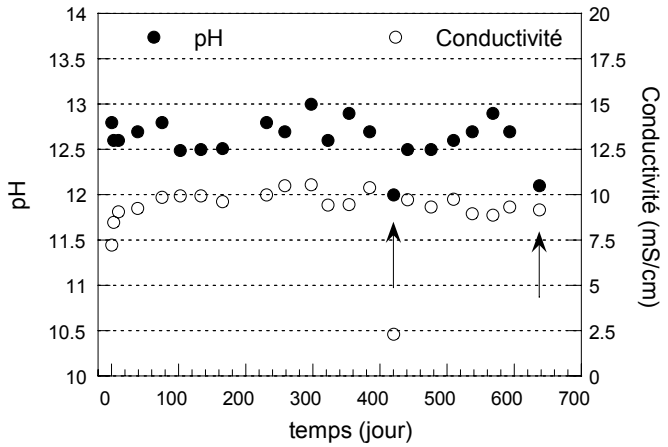



*Figure III-10 : pH et conductivité des éluats recueillis (les flèches indiquent les accidents météorologiques, sécheresse ou fortes précipitations)*

*Tableau III-5 : Valeurs de pH établies par la législation française*

| | Effluents rejetés | Eau de nappe phréatique à usage industriel |
|---|---|---|
| pH | 5.5 – 8.5 (ou 9.5) | 6.5 - 9 |

## 1. Relargage des éléments

Le Tableau III-6 présente les données concernant le relargage du Ca, du Cr et du V lors de la lixiviation des laitiers LAC en lysimètre (données actuellement disponibles) et la Figure III-11 traduit les cinétiques de relargage de ces trois éléments.

Les teneurs en Cr et en V des éluats sont très faibles, ce qui correspond à des fractions totales relarguées également très faibles. Ce faible relargage du Cr est en accord avec les résultats obtenus lors des essais de lixiviation en laboratoire. La très faible mobilité du Cr est donc confirmée in situ.

Par contre, le V présente un comportement différent lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre et lors des tests de lixiviation réalisés à l'échelle du laboratoire. On rappelle que le relargage du V en laboratoire était relativement important (essais de lixiviation statique ou dynamique). Ce résultat est important et amène de nombreuses questions : Comment peut-on expliquer cette différence de comportement ? Pourquoi le V est-il très peu relargué à l'échelle pilote (en lysimètre) ?

La différence de pH entre l'essai de lixiviation dynamique et le lysimètre peut expliquer en partie le faible relargage du V. On rappelle que la mobilité de cet élément est fortement influencée par le pH en milieu basique (8-12). Elle est maximale à des pH proches de 10 et diminue fortement à des pH supérieurs à 12. Le pH élevé des éluats recueillis à la base du lysimètre (plus élevé que celui des éluats des essais en laboratoire) est en partie lié au très faible rapport L/S dans le lysimètre.

De même, le relargage du Ca en lysimètre est faible (0.2 % à 640 jours) par rapport à celui observé lors des tests de lixiviation en laboratoire.

Ces résultats mettent en avant la nécessité de réaliser des essais en conditions réelles d'exposition à l'échelle pilote. Les caractéristiques du lysimètre, difficiles à reproduire en laboratoire, concernent principalement ses conditions hydrodynamiques (milieu non saturé, faible rapport L/S, écoulement préférentiel) et la circulation de gaz ($CO_2$ et $O_2$ atmosphériques) entre les grains de laitiers LAC, directement liée au degré de saturation.

On peut poser l'hypothèse que les mécanismes qui contrôlent le relargage des éléments (notamment V et Ca) à l'échelle du laboratoire ou en lysimètre sont différents, ou que des mécanismes supplémentaires sont mis en jeu.

*Tableau III-6 : Relargage de Ca, Cr et V*

| | Concentration des éluats | Relargage cumulé à 640 jours | Fraction totale relarguée à 640 jours |
|---|---|---|---|
| | µg/l (moy/min/max) | µg/kg | % |
| Ca | 908/192/1092 | $431.10^3$ | 0.2 |
| Cr | 13/3/22 | 6.7 | $3.10^{-4}$ |
| V | 8/1/20 | 2.2 | $3.10^{-4}$ |

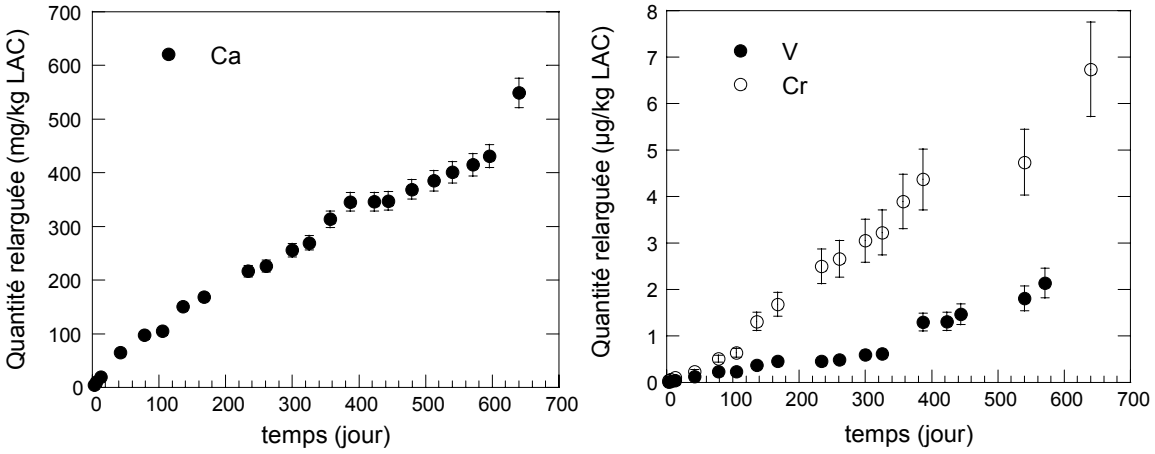



*Figure III-11 : Relargage cumulé de V, Cr et Ca en fonction du temps*

Remarque : L'échelle des abscisses choisie est le temps (la durée du test) afin de mettre en évidence les cinétiques de relargage. La dernière partie de cette thèse (voir le chapitre VI consacré à la modélisation géochimique) vise à reproduire ce type de courbe.

## SYNTHESE

Les essais réalisés nous ont permis d'identifier quels étaient les éléments mis en solution lors de la lixiviation des laitiers LAC, et ce pour différentes conditions expérimentales (pH, rapport L/S, circulation d'eau, saturé/insaturé) et différentes échelles (en laboratoire et en lysimètre, échelles de taille et de temps). Le Tableau III-7 propose une synthèse des principaux résultats obtenus.

*Tableau III-7 : Synthèse des résultats des tests de lixiviation*

| | Test de lixiviation | Durée (jours) | FTR* (%) | Remarques |
|---|---|---|---|---|
| Eléments les plus mobiles en laboratoire | | | | |
| Ca | Statique (L/S 100) | 15 | 2.1 | Elément mobile en laboratoire, mais relargage moins important en lysimètre. |
| | CTG-Leachcrete | 130 | 7.3 | |
| | Lysimètre | 640 | 0.2 | |
| Si | Statique (L/S 100) | 15 | 2.9 | |
| | CTG-Leachcrete | 130 | 16.7 | |
| V | Statique (L/S 100) | 15 | 1.7 | Solubilisation maximale entre pH 8.5 et 11<br>Forte influence du pH en milieu basique (pH entre 8 et 12)<br>Différence de comportement entre les essais de laboratoire et le lysimètre (faible relargage en lysimètre) |
| | CTG-Leachcrete | 130 | 7.1 | |
| | Lysimètre | 640 | $3.4.10^{-4}$ | |
| Ba | Statique (L/S 100) | 15 | 0.3 | |
| | CTG-Leachcrete | 130 | 5.3 | |
| Al | Statique (L/S 100) | 15 | 0.4 | Elément amphotère, solubilisation maximale à pH<4 et pH>11 |
| | CTG-Leachcrete | 130 | 2.9 | |
| S | CTG-Leachcrete | 130 | 30.5 | |
| Eléments peu ou pas mobiles | | | | |
| Cr | Statique (LS 100) | 15 | 0.04 | Elément très peu mobile en milieu basique et neutre. Même comportement en laboratoire et en lysimètre |
| | CTG-Leachcrete | 130 | 0.05 | |
| | Lysimètre | 640 | $3.4.10^{-4}$ | |
| P | CTG-Leachcrete | 130 | 0.6 | Solubilisation maximale entre pH 6 et 9 |
| Mg | Statique (LS 100) | 15 | <0.02 | |
| | CTG-Leachcrete | 130 | 0.2 | |
| Fe, Mn, Ti | Statique (LS 100) | 15 | <0.02 | |
| | CTG-Leachcrete | 130 | <0.02 | |

**FTR : fraction totale relarguée*

**A l'échelle du laboratoire**, la lixiviation du laitier LAC s'accompagne généralement d'un relargage non négligeable des éléments suivants : Ca, Si, Ba, Al, S et V. Les autres éléments formant le laitier LAC, Fe, Mn, Mg, P, Ti et Cr sont eux très peu mobiles.

Notre attention s'est portée plus particulièrement sur le comportement à la lixiviation des deux éléments cibles de cette thèse, le Cr et le V. Ces deux éléments présentent un comportement différent à l'échelle du laboratoire. Le Cr est très peu mobile alors que le relargage du V est relativement important.

Il faut également noter que le relargage du Ba est relativement significatif. Cet élément est présent à de très faibles teneurs dans les laitiers LAC (223 mg/kg) mais il peut être toxique (voir chapitre II). Il serait donc intéressant d'approfondir les données concernant son relargage. L'étude précise de la spéciation de cet élément ainsi que des mécanismes contrôlant son relargage n'a pas pu être menée au cours de cette thèse. Tout d'abord par manque de temps, car notre attention s'est portée prioritairement sur la spéciation du Cr et du V, mais également à cause de difficultés expérimentales dans l'étude de la spéciation du Ba.

Par exemple, l'analyse du Ba par micro-spectroscopie de fluorescence X (µ-XRF) se base sur la détection de sa raie de fluorescence $L\alpha_l$ à 4470 eV (l'énergie de sa raie $K\alpha$ n'appartient pas à la gamme d'énergie accessible par le détecteur). Or l'intensité de cette raie est plus faible que celle de la raie de fluorescence $K\alpha$, habituellement utilisée pour l'analyse des éléments plus légers (ex. Cr, V). La limite de détection de cet élément par µ-XRF est donc plus faible que celle du Cr ou du V. De plus, la raie $K\alpha$ du Ti est proche de la raie $L\alpha_l$ du Ba ce qui ne favorise pas non plus la détection du Ba. Or cet élément est présent à de très faibles teneurs dans le laitier LAC (223 mg/kg), il est donc difficile d'obtenir par µ-XRF des informations sur la répartition du Ba dans les laitiers LAC. Des difficultés similaires apparaissent également en spectroscopie d'absorption X.

Les résultats associés au lysimètre nous ont permis d'identifier des différences concernant les flux d'éléments en solution émis par les laitiers LAC lors de la lixiviation à l'échelle du laboratoire (en conditions contrôlées) et lors de la lixiviation en **conditions d'exposition non contrôlées dans le lysimètre** extérieur (échelle pilote). En effet, le V présente un comportement différent en lysimètre : il est alors très peu mobile.

Ce résultat souligne la nécessité d'identifier les mécanismes de rétention/relargage mis en jeu lors de la lixiviation des laitiers LAC, et qui contrôlent le relargage des éléments.

Les résultats des essais de lixiviation présentés dans ce chapitre amènent de nombreuses questions. Après avoir observé et quantifié le relargage des éléments formant le laitier LAC, celui-ci doit être expliqué. Pour cela, notre démarche s'appuie sur l'analyse cristallochimique fine du laitier LAC, avant et après lixiviation et sur l'étude de la spéciation du Cr et du V, afin d'identifier les mécanismes de rétention/relargage des éléments mis en jeu lors de l'altération des laitiers LAC. L'objectif visé est d'apporter des réponses aux questions suivantes :

- Pourquoi et comment le V est-il relargué lors des essais en laboratoire? Comment évolue sa (ou ses) phase(s) porteuse(s) primaire(s) lors de la lixiviation ? La mobilité du V est-elle liée directement à la dissolution de cette (ces) phase(s) ?
- Comment peut-on expliquer la différence de comportement du V entre les tests en laboratoire et le lysimètre ? Quel mécanisme peut expliquer la très faible mobilité du V en lysimètre : piégeage du V en solution par une phase minéralogique, formation d'une couche protectrice qui limite la diffusion et le relargage du V ?
- Pourquoi le Cr n'est-il pas relargué ? Comment est-il retenu dans la matrice solide ? Sa (ou ses) phase(s) porteuse(s) primaire(s) est-elle très peu soluble ? Existe-t-il une phase secondaire, peu soluble, qui en se formant, piège le Cr en solution ?
- Peut-on valider le faible relargage du Cr sur une plus grande échelle de temps (comportement à long terme).
- Quelles sont les phases secondaires qui se forment au cours de la lixiviation ? Contrôlent-elles la solubilité des éléments ? Si oui, desquels ?

# CHAPITRE IV

# EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE

# DES LAITIERS LAC AVEC LA LIXIVIATION

# CHAPITRE IV. EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES LAITIERS LAC AVEC LA LIXIVIATION

## INTRODUCTION

Ce chapitre aborde l'évolution cristallochimique des laitiers LAC avec la lixiviation. Son objectif est de proposer des mécanismes d'altération des phases minéralogiques composant le laitier LAC qui permettent d'expliquer les cinétiques de relargage obtenues lors des tests de lixiviation.

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent la minéralogie et la spéciation des éléments majeurs présents dans le laitier LAC (autres que le Cr et le V). En effet, avant de pouvoir aborder la spéciation de ses deux éléments traces et leur évolution avec la lixiviation, il est primordial d'étudier le comportement général des laitiers LAC, c'est-à-dire l'évolution cristallochimique de leurs principales phases minéralogiques, potentiellement porteuses du Cr et du V, puisque, le relargage d'un élément est tributaire de l'altération de sa phase porteuse.

La première partie de ce chapitre présente l'étude cristallochimique des laitiers LAC non altérés dont l'objectif était de caractériser finement les phases minéralogiques initialement présentes (phases primaires).

La deuxième partie présente plus précisément l'évolution chimique et minéralogique des laitiers LAC lors de la lixiviation. Les analyses cristallochimiques réalisées sur des grains altérés en lysimètre et lors de la lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete nous ont permis d'élaborer un schéma traduisant l'évolution cristallochimique des principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC.

*Remarque* : Ces analyses ont été réalisées soit sur des sections de grain, soit sur les seules couches altérées séparées mécaniquement du cœur des grains (voir chapitre II).

# A. CARACTERISATION DES LAITIERS LAC NON ALTERES

## 1. Caractéristiques minéralogiques

### 1.1 Identification des principales phases minéralogiques

Les principales phases cristallisées (> 5 % massique) qui composent le laitier LAC sont identifiées par DRX (Figure IV-1). L'absence de bosse de diffusion sur la ligne de base montre que nos échantillons sont bien cristallisés, sans phase vitreuse apparente. Le laitier liquide cristallise quasi-complètement en raison de sa basicité élevée et du lent refroidissement à l'air ambiant (28). Seuls des procédés d'hypertrempe parviennent à le conserver à l'état vitreux.

Le laitier LAC est principalement composé de trois phases minéralogiques :

- un silicate bicalcique sous sa forme $\beta$ ($\beta$-$Ca_2SiO_4$) appelé Larnite (n° PDF 033-0302), ou plus généralement bélite (noté S).
- un ferroaluminate de calcium ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$), avec x = 0.6, appelé Brownmillerite (n° PDF 070-1498) (noté AF). On soupçonne également la présence de Sreboldoskite ($Ca_2Fe_2O_5$) avec x = 0 (n° PDF 071-2108).
- une phase (notée W) dont les raies de diffraction X sont assez voisines des raies caractéristiques de la Wustite (FeO) (n° PDF 006-0615).

Riboud et al. (101) précisent que le $\beta$-$Ca_2SiO_4$ est formé par transformation du $\alpha$-$Ca_2SiO_4$ au cours du refroidissement du laitier liquide, jusqu'à la température ambiante et que les autres cristaux ne subissent pas de transformations allotropiques.

Deux autres phases riches en Ca sont également présentes (en plus faibles proportions) :

- une phase (notée C) dont les raies de diffraction X correspondent à celles du composé $CaFeO_2$, identifié par Allen de la U.S. Steel (28) (n° PDF 021-0917).
- la Calcite ($CaCO_3$) (n° PDF 047-1743), formée après carbonatation de la Portlandite, elle-même produit de l'hydratation de la chaux et de la Larnite (voir partie B) (notée Ca).

Chavepeyr et al. (28) ont montré que c'est la phase $CaFeO_2$ qui s'hydrate lors d'essais d'hydratation accélérée de 24 heures (à 110°C) des laitiers LAC et qui constitue donc la « chaux libre » responsable de la tendance au gonflement de ce matériau. Les raies de diffraction X de cette phase sont proches de celles de la chaux (CaO) mais sont légèrement décalées du fait de la présence du Fe. Hornain et al. (18) précisent eux aussi que la chaux se présente sous différentes formes dans les laitiers LAC et notamment combinée dans les ferrites de calcium.

La plupart des publications relatives à la minéralogie des laitiers LAC (10,27-30,102,103) mentionnent l'existence des phases cristallisées citées ci-dessus.

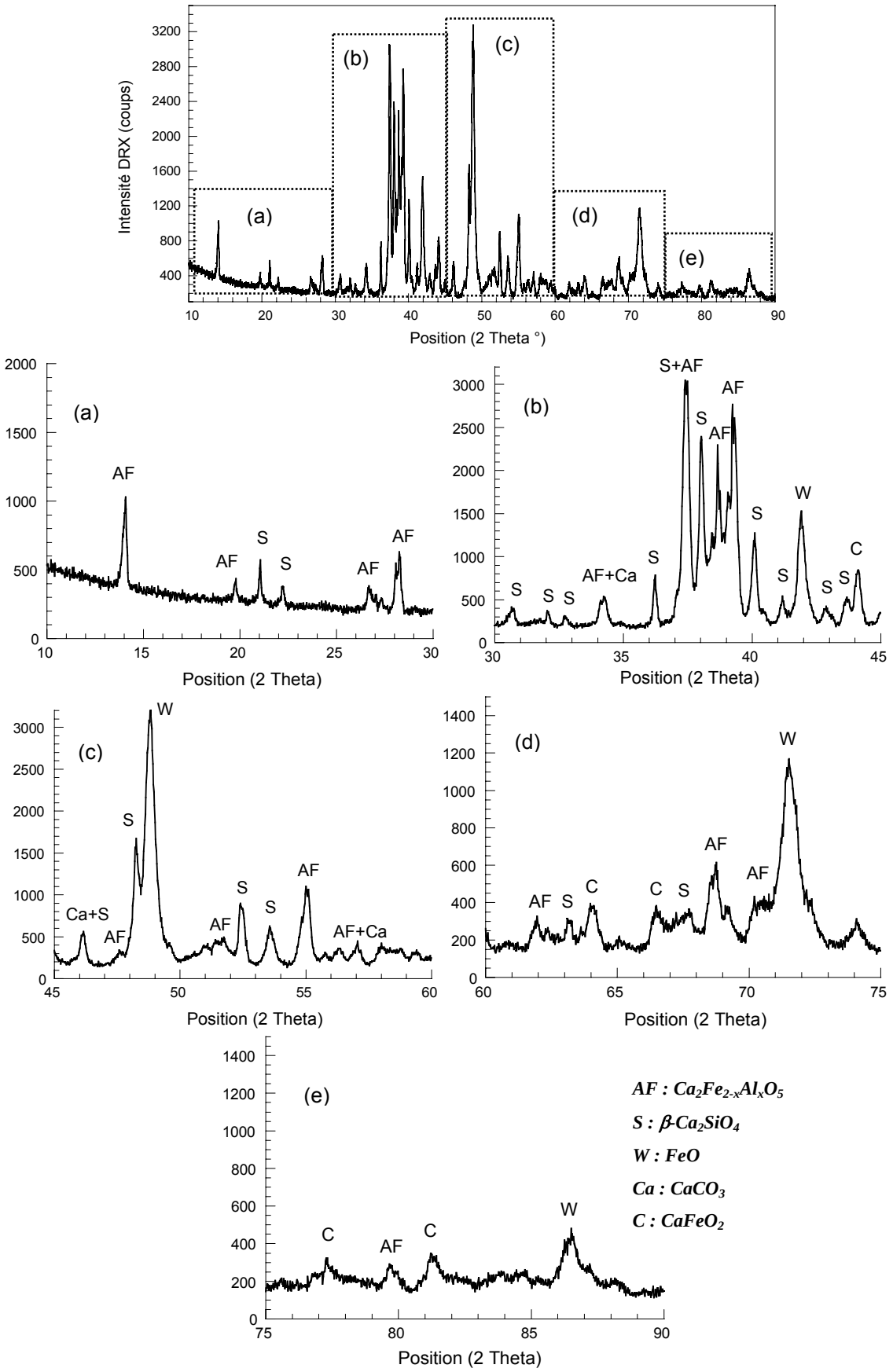



*Figure IV-1 : Diffractogramme du laitier LAC (> 2 mm)*

Ces résultats sont indépendants de la taille des grains de laitier LAC : en effet les diffractogrammes obtenus pour chaque classe granulométrique sont similaires, aux intensités près. Les grains les plus fins contiennent en proportion plus de Calcite et moins de $CaFeO_2$ (phase riche en chaux), ce qui illustre un état d'altération plus avancé. D'après la littérature (18), les fractions les plus fines sont en sortie de convertisseur les plus riches en chaux. Ces observations valident notre décision de réaliser les analyses sur les grains de taille supérieure à 2 mm (voir chapitre II).

### 1.2 Taille et forme des différentes phases minéralogiques

Les images prises au MEB avec le détecteur d'électrons retrodiffusés (BSE) différencient les phases principales qui composent le laitier LAC par leur pouvoir réflecteur ce qui permet de visualiser leur taille et leur forme respectives (Figure IV-2). La détermination des phases minéralogiques en mode BSE est initialement calibrée par la microanalyse chimique (MEB-EDS). On distingue :

- la phase silicatée (Larnite) qui apparaît la plus foncée et généralement sous forme de gros grains arrondis (S), dont la dimension moyenne dépend de la vitesse de refroidissement. Des structures dendritiques sont également observées et sont directement liées à la vitesse de refroidissement.

- la phase proche de la Wustite, la plus riche en Fe, qui apparaît la plus brillante (W).

- le ferroaluminate de calcium (Brownmillerite), de densité intermédiaire qui est identifié par le niveau de gris moyen (AF).

Les deux phases contenant du Fe cristallisent après la Larnite et constituent le matériau interstitiel entre ses cristaux, dont l'aspect et l'importance varient d'un grain de laitier LAC à l'autre.

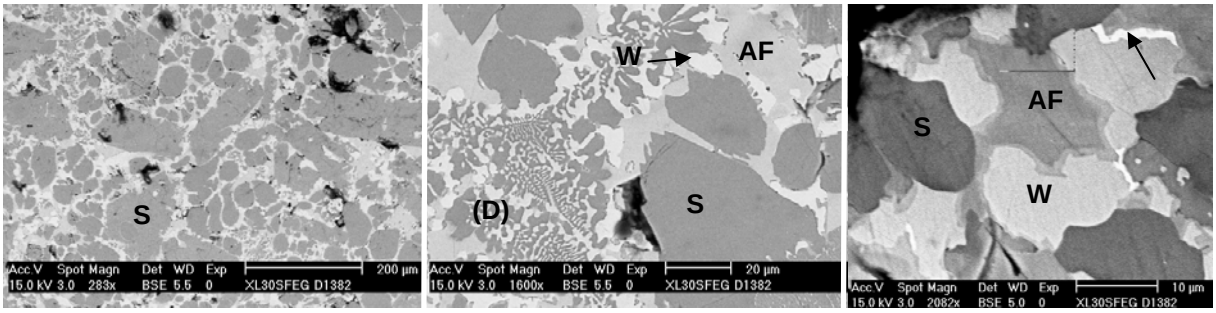



*Figure IV-2 : Observation au MEB (mode BSE) de sections polies de grain de laitier LAC*

L'analyse des images MEB-BSE, à l'aide du programme spécifiquement développé dans le cadre de cette thèse (51) (voir chapitre II), permet de déterminer la répartition surfacique de ses phases. La Figure IV-3 présente les résultats obtenus après analyse de 16 images MEB-BSE. La Larnite est la phase majoritaire (entre 50 et 60 % surfacique). La surface restante se répartit principalement entre le ferroaluminate de calcium (environ 25 % surfacique) et la phase proche de la Wustite (environ 15 % surfacique). Les phases riches en Ca, « chaux » et Calcite, sont minoritaires et sont difficilement identifiables et différenciables par cette méthodologie.

Nos résultats sont en accord avec ceux établis par Presslinger et al. (39) à l'aide d'une microsonde électronique (la basicité des laitiers LAC que nous étudions est de 3.3) (Figure IV-4).

Le programme *Traitement d'images MEB-BSE* permet également de calculer la distance moyenne de chaque phase par rapport à la surface du grain. Les résultats obtenus pour plusieurs grains de laitier LAC indiquent que leurs phases minéralogiques sont réparties uniformément (elles sont toutes équidistantes par rapport à la surface du grain). Il ne semble donc pas qu'il y ait des phases, préférentiellement situées au cœur du grain ou en surface. Lors de la lixiviation, ces phases sont donc simultanément en contact avec la solution lixiviante.

*Remarque* : La flèche de la Figure IV-2 montre une phase très brillante, composé principalement de Fe (d'après l'analyse MEB-EDS). Elle correspond à du Fe métal ou à des gouttelettes d'acier qui n'ont pas pu décanter et ont été emprisonnées dans le laitier ce qui leur a permis de traverser l'installation de déferrisation (en sortie de convertisseur).

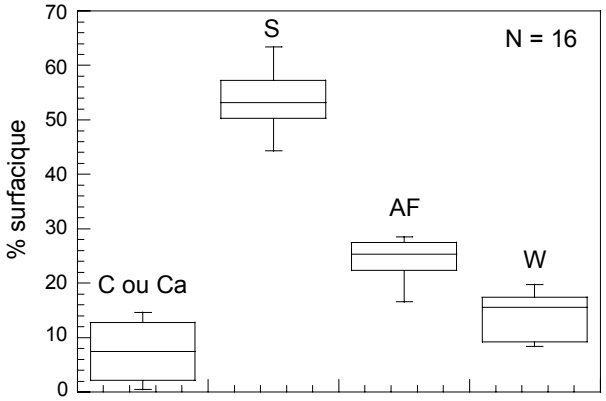



*Figure IV-3 : Pourcentage surfacique des phases principales du laitier LAC étudié*

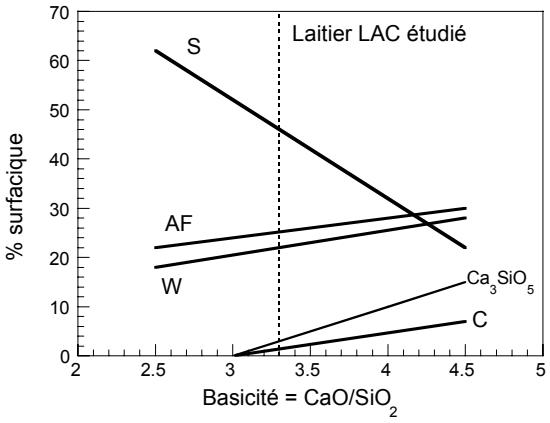



*Figure IV-4 : Pourcentage surfacique des phases du laitier LAC en fonction de sa basicité (39).*

### 1.3 Etude de la phase proche de la Wustite (notée W)

Les principales phases minéralogiques qui composent les laitiers LAC peuvent être différenciées par leur composition chimique comme l'indique le diagramme ternaire avec pour références Ca, Si et Fe+Mn (en % massique ou en % atomique, résultats semi-quantitatifs) (Figure IV-5). L'analyse

chimique de chaque phase a été réalisée à l'aide du MEB-EDS (44 microanalyses semi-quantitatives, voir chapitre II). La Figure IV-5 a été réalisée en s'inspirant d'une étude autrichienne (30).

Après cette différenciation, notre attention se porte plus particulièrement sur la phase la plus riche en Fe, proche de la Wustite (notée W) afin de mieux la caractériser (Figure IV-6). Cette phase est très riche en Fe, mais contient également du Mn, du Mg et un peu de Ca. Il ne s'agit donc pas d'une Wustite pure (FeO) mais d'une phase plus complexe.

On peut définir cette phase comme une solution solide formée à partir d'oxydes de Fe, de Mn, de Mg et de Ca que l'on note : (Fe, Mn, Mg, Ca)O.

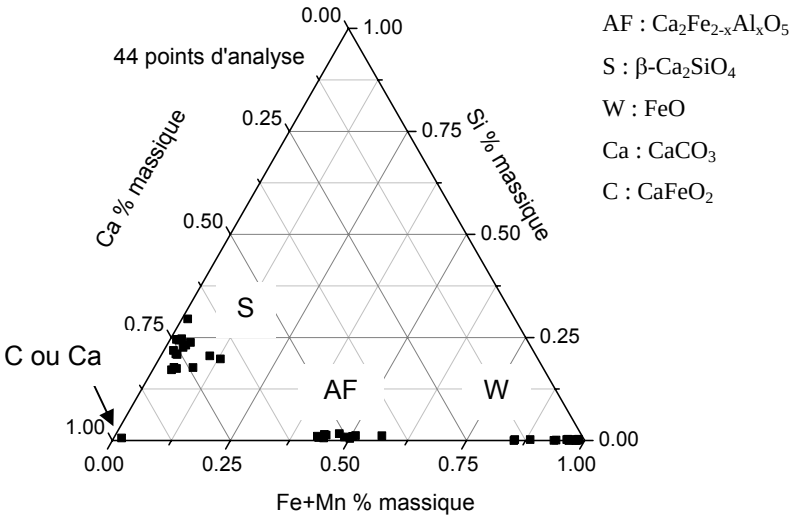



*Figure IV-5 : Identification des principales phases des laitiers LAC dans le système Ca, Si, Fe + Mn (% massiques semi-quantitatifs)*

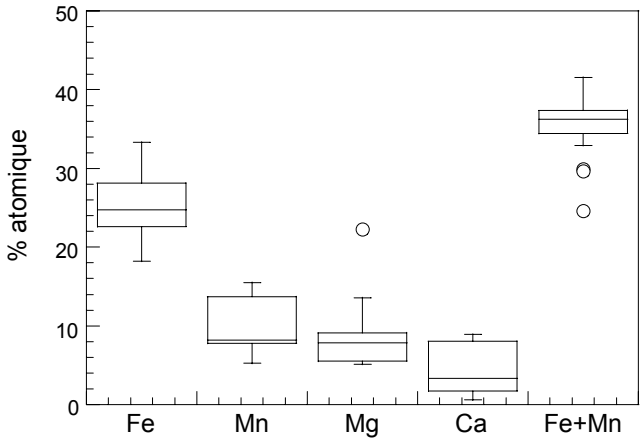



*Figure IV-6 : Composition chimique de la phase notée W (16 spectres enregistrés) (% atomiques semi-quantitatifs)*

Une solution solide est un composé minéral dans lequel la proportion des espèces chimiques peut varier continûment. Sa composition chimique fluctue entre celles de plusieurs composés distincts qui sont appelés les « pôles » de la solution solide (104). Elle est obtenue en substituant un ion de sa structure fondamentale par un ion semblable ou en insérant un ion en position interstitielle. Ce terme

*« solution solide »* fait référence au fait que ce solide ressemble à une solution liquide puisqu'il reste homogène lorsque ses constituants varient dans un certain champ de compositions. Dans la Wustite, des ions $Mn^{2+}$, $Mg^{2+}$ et $Ca^{2+}$ peuvent se substituer aux ions $Fe^{2+}$ ce qui conduit à notre solution solide $(Fe_{1-x-y-z}Mn_xMg_yCa_z)O$, formée à partir de 4 pôles extrêmes :

(1) FeO (Wustite), le pôle majoritaire

(2) MnO (Manganosite)

(3) MgO (Périclase)

(4) CaO (Chaux)

La substitution des ions $Fe^{2+}$ par des ions $Mg^{2+}$ est bien connue. En effet, la Magnesiowustite, solution solide à base des pôles FeO et MgO, est un des constituants majeurs du manteau terrestre (105).

La somme Fe+Mn (en % atomique, semi-quantitatif) est relativement constante (proche de 35 % atomique) avec toutefois des variations importantes des teneurs en Fe et Mn (Figure IV-6). Ces résultats sont proches de ceux obtenus avec une microsonde électronique lors d'études précédentes (Tableau IV-1).

*Tableau IV-1 : Composition chimique de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O du laitier LAC*

| Technique d'analyse | % atomique semi-quantitatif | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Fe | Mn | Mg | Ca |
| MEB-EDS | 24.9 | 8.2 | 7.9 | 3.2 |
| Microsonde électronique (28) | 23.8 | 15.9 | 2.3 | 2.1 |
| Microsonde électronique (106) | 26.3 | 7.6 | 2.8 | 6.5 |
| Microsonde électronique (107) | 22.9 | 15.8 | 2.9 | 2.8 |
| Microsonde électronique (101) | 26.2 | 7.6 | 2.8 | 6.5 |
| Microsonde électronique (30) | 23.4 | 8.5 | 7.4 | 4.6 |
| Microsonde électronique (37) | 26 | 3.4 | 2.8 | 6.9 |

L'insertion d'atomes de Mn, Mg ou Ca en substitution du Fe de la Wustite peut induire des modifications dans son réseau cristallin (du fait des différences de taille des atomes) et par suite un décalage des raies de diffraction. Les raies de diffraction caractéristiques de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O sont en effet décalées vers les petits angles (donc les grandes distances) par rapport aux raies caractéristiques de la Wustite (Tableau IV-2).

Ce décalage peut être induit par l'insertion des atomes de Mn et de Ca (les raies de DRX de CaO et MnO sont présentes à de plus grandes distances), et contrebalancé par l'insertion des atomes de Mg (les raies de MgO sont présentes à des distances plus courtes) (Tableau IV-2). Afin de mieux caractériser la structure de cette phase complexe, un spectre EXAFS au seuil K du Mn a été enregistré pour un échantillon de laitier LAC (ligne X 11.B, NSLS, Brookhaven, USA). Nous avons

choisi ce seuil d'absorption X, car le Mn des laitiers LAC est exclusivement présent dans cette phase minéralogique. Ce qui n'est pas le cas du Fe et du Ca, présents simultanément dans plusieurs phases. Le Mg est également, exclusivement présent dans la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O mais les lignes d'absorption X que nous avons utilisées ne sont pas adaptées à l'analyse de cet élément léger.

*Tableau IV-2 : Position (2$\theta$) des raies de diffraction X*

| Laitier LAC | FeO (06-0615) | MnO (06-0592) | MgO (45-0946) | CaO (03-1123) |
|---|---|---|---|---|
| 41.9° | 42.09° | 40.77° | 43.17° | 37.68° |
| 48.8° | 49.10° | 47.45° | 50.28° | 43.95° |
| 71.5° | 71.93° | 69.41° | 73.84° | 63.91° |
| 86.5° | 87.03° | 83.75° | 89.56° | 76.81° |

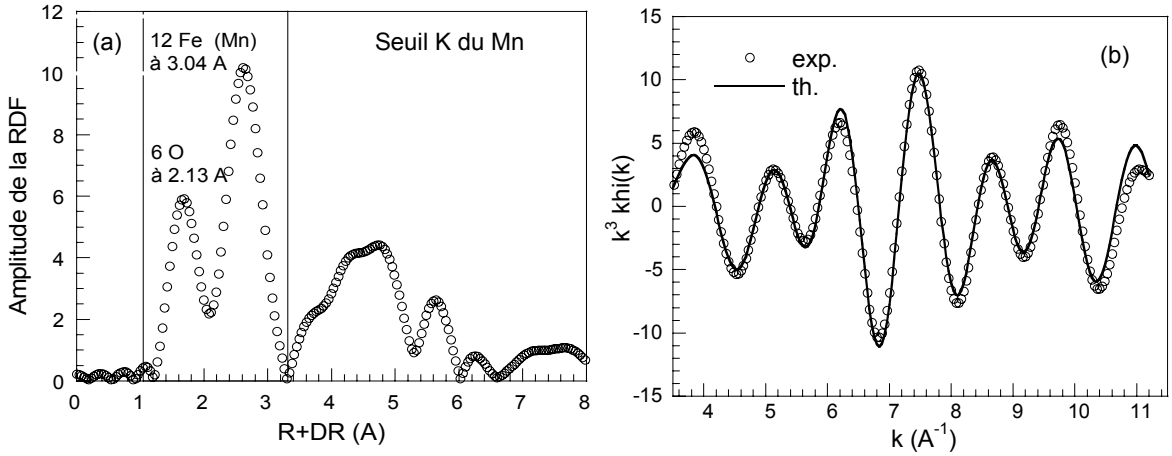



*Figure IV-7 : (a) Pseudo fonction de distribution radiale (RDF) associée au spectre EXAFS de laitier LAC enregistré au seuil K du Mn et (b) ajustement du spectre partiel correspondant aux deux premiers pics de la RDF.*

*Tableau IV-3 : Paramètres d'ajustement pour les 2 premières sphères de coordination (seuil K du Mn)*

| | Paire atomique | $N_i$ | $R_i$ (Å) | $\sigma$ (Å) | $\Delta E_0$ (eV) | $\Gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1$^{er}$ pic | Mn-O | 6 | 2.13 | $7.34.10^{-2}$ | 1.5 | 1.3 |
| 2$^{ème}$ pic | Mn-Mn | 12 | 3.04 | $9.72.10^{-2}$ | 2.5 | 1.11 |

*Rappel : $N_i$ nombre de voisins de nature i, $R_i$ distance entre l'atome central et l'atome voisin i et $\sigma$ facteur de Debye-Waller (voir chapitre II).*

*$\Delta E_0$ et $\Gamma$, paramètres de la simulation numérique, extraits à partir des composés de référence Pyrolusite ($MnO_2$) et Bixbyite ($Mn_2O_3$).*

Les résultats de la modélisation du spectre EXAFS partiel, correspondant aux deux premiers pics de la FDR, indiquent que l'environnement atomique moyen du Mn dans le laitier LAC est le même que

celui du Fe dans la Wustite. En effet, le Mn est entouré de 6 atomes d'oxygène à 2.13 Å et de 12 atomes de Fe ou de Mn à 3.04 Å (Figure IV-7 et Tableau IV-3). Il faut noter que la modélisation EXAFS ne permet pas de différencier la nature des atomes voisins de numéro atomique (Z) proche, comme par exemple le Fe et le Mn ($Z_{Mn}$ = 25 = $Z_{Fe}$-1).

La Wustite (FeO) cristallise dans le système cubique à faces centrées de type NaCl et se compose principalement d'un arrangement d'octaèdres de Fe. Cependant l'oxyde de Fe, de composition stoechiométrique FeO, n'est pas un composé stable à pression et température ambiante. La Wustite correspond en fait à un composé non stoechiométrique, de formule $Fe_{1-x}O$ (avec 1-x entre 0.83 et 0.95), comportant des lacunes dans son réseau cationique (108). L'électroneutralité est alors assurée par la présence d'ions $Fe^{3+}$. La Wustite forme un système complexe entre $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$ et des lacunes cationiques ([ ]). On peut écrire :

$$3\ Fe^{2+} = 2\ Fe^{3+} + [\ ]\ (105)$$

La structure de la Wustite dépend du nombre de lacunes présentes, son paramètre de maille *a* varie en fonction de la valeur de (1-x). Il a été montré que la majorité du Fe occupe les sites octaédriques et une faible proportion de $Fe^{3+}$ occupe les sites tétraédriques laissés vacants.

Les distances inter-atomiques, Mn-O et Mn-M, avec M = Fe ou Mn, obtenues par EXAFS au seuil K du Mn, sont différentes de celles caractéristiques de la Manganosite. En effet, dans la Manganosite, le Mn est entouré de 6 atomes d'oxygène à 2.22 Å et 12 atomes de Mn à 3.14 Å (Mn-O = 2.22 Å et Mn-Mn = 3.14 Å). La substitution des ions $Fe^{2+}$ par des ions $Mn^{2+}$ n'induit donc pas de modifications dans le réseau cristallin de la Wustite. On n'observe pas « d'amas » de MnO localisé dans la structure de FeO, mais une substitution aléatoire des atomes de Fe par des atomes de Mn (insertion aléatoire). Le décalage des pics de diffraction est donc exclusivement provoqué par l'insertion des atomes de Mg et de Ca.

## 2. Distribution du phosphore, du titane et du soufre

Les résultats de la DRX n'indiquent pas la présence de minéraux (avec un % massique supérieur à 5 %) contenant du P, du Ti ou du S. Les questions qui se posent alors sont les suivantes :

- Comment ces éléments sont distribués au sein des laitiers LAC ?
- A quels autres éléments sont-ils associés ?
- Sont-ils présents en tant qu'impuretés dans les phases principales ou forment-ils des phases cristallisées mineures (non détectées à la DRX) ?

Afin de localiser ces éléments secondaires (P = 4855 mg/kg, Ti = 5024 mg/kg et S = 660 mg/kg), des analyses de µ-XRF ont été réalisées car cette technique possède une limite de détection inférieure à celle du MEB-EDS (voir chapitre II) (la détection de ces éléments par MEB-EDS est délicate, voir impossible dans le cas du S).

Cependant, la représentation graphique dans le système ternaire Ca, Si et Fe+Mn des analyses de µ-XRF ne permet pas de différencier les principales phases qui composent le laitier LAC (contrairement aux analyses réalisées avec le MEB-EDS) (Figure IV-5). Cette difficulté est due à la faible résolution latérale de la µ-XRF. On rappelle que le faisceau de rayons X incident pénètre dans l'échantillon et que la profondeur de pénétration des photons (µ-XRF) est plus élevée que celle des électrons (MEB-EDS). Un spectre de µ-XRF traduit donc l'analyse d'un volume d'échantillon contenant plusieurs phases minéralogiques : il s'agit d'un signal moyen issu de l'analyse d'un mélange de phases.

De plus, les deux éléments majeurs des laitiers LAC, le Fe et le Ca, sont présents dans plusieurs phases minéralogiques. Le Ca est présent simultanément dans les trois phases principales et le Fe est présent à la fois dans l'aluminoferrite de calcium (Brownmillerite) et dans la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O.

Afin de s'affranchir de ces difficultés, la différenciation par µ-XRF des différentes phases minéralogiques qui composent le laitier LAC s'est appuyée sur des méthodes d'analyse statistique.

### 2.1 Relations entre les éléments

Dans un premier temps, l'analyse en composante principale (ACP) des données de µ-XRF est réalisée à l'aide du code baptisé « R » (58). On considère alors les intensités maximales des raies de fluorescence K$\alpha$ des 9 éléments sélectionnés (Ca, Si, P, Fe, Mn, Mg, Ti, Al et S), normalisées par rapport à la somme des intensités totales (des 9 raies K$\alpha$) (voir chapitre II). Cette démarche classique permet d'établir les relations entre les éléments : relation d'indépendance, de corrélation ou d'anti-corrélation.

143 spectres de µ-XRF sont enregistrés en pointant le faisceau incident sur une section d'un grain de laitier LAC non altéré (143 positions quadrillant aléatoirement une zone au cœur du grain, faisceau de 10 µm, 15 kV et temps de comptage de 1000 s par spectre), puis les intensités maximales des raies de fluorescence Ka de Ca, Si, P, Fe, Mn, Mg, Ti, Al et S sont repérées et introduites dans la matrice de données initiale.

La représentation graphique des résultats s'effectue suivant les deux axes principaux 1 et 2 (les deux premières composantes principales extraites), représentant respectivement 47.5 % et 26.6 % de la variance totale. La Figure IV-8 (a) représente la dispersion du nuage de points expérimentaux (les intensités des raies K$\alpha$ sélectionnées extraites pour les 143 spectres µ-XRF enregistrés). La Figure IV-8 (b) indique la position des 9 variables (9 éléments) considérés. Les variables significatives se situent entre les deux cercles de rayons r 0.7 et 1.

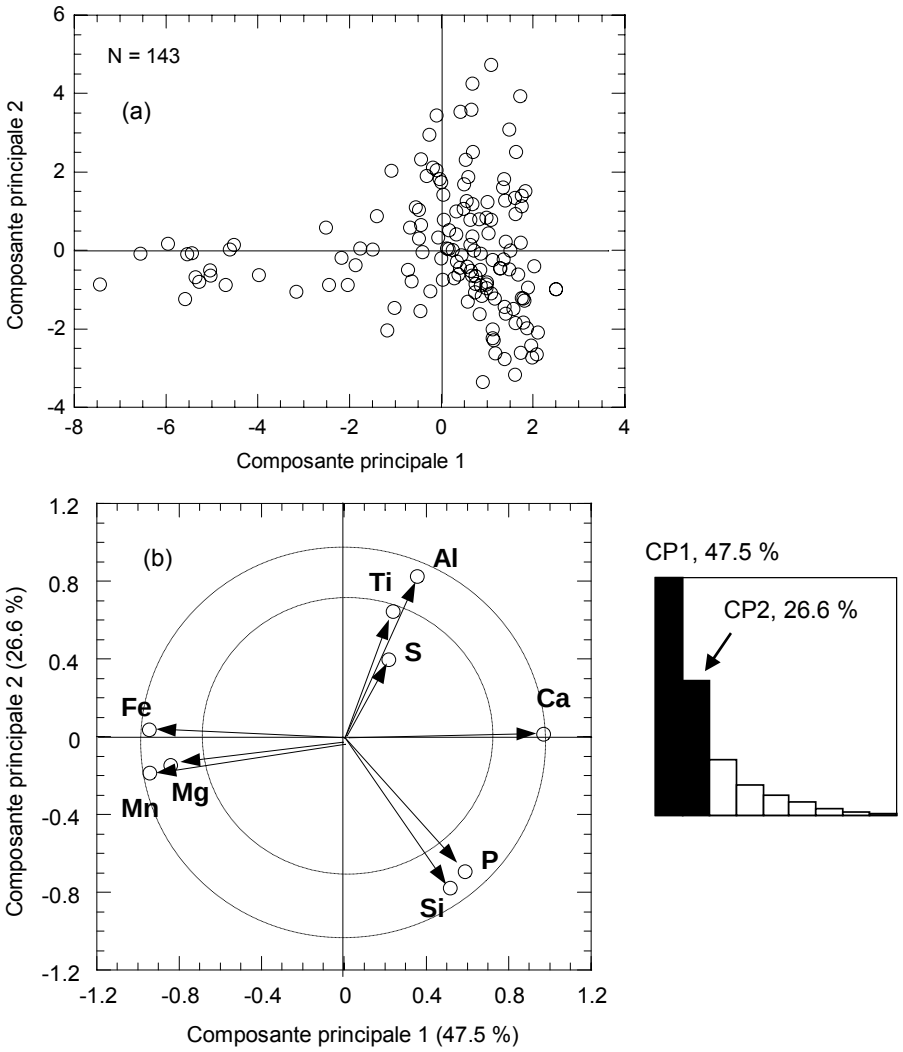



*Figure IV-8 : Diagramme ACP suivant les deux axes principaux : composante principales (CP) 1 et 2 (représentation des (a) 143 spectres et des (b) 9 variables)*

La Figure IV-8 (b) indique que le P est fortement corrélé positivement au Si, plus faiblement au Ca et est indépendant de Fe, Mn, Mg, Ti, Al et S. La DRX a montré que le Si était exclusivement présent dans la Larnite ($Ca_2SiO_4$). Il semble donc que le P soit associé à la Larnite. La Figure IV-9 illustre également la forte corrélation entre le Si et le P.

Le Ti et le S sont corrélés positivement à l'Al, plus faiblement au Ca et ils sont indépendants du Mn, du Mg, du Si et du P (Figure IV-8 (b)). La DRX a montré que l'Al était exclusivement présent dans la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$). Il semble donc que le Ti et le S soient associés à cette phase.

On peut également noter que le Mn, le Mg et le Fe sont fortement corrélés positivement, ce qui est en accord avec les résultats précédents indiquant la présence dans les laitiers LAC d'une solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O.

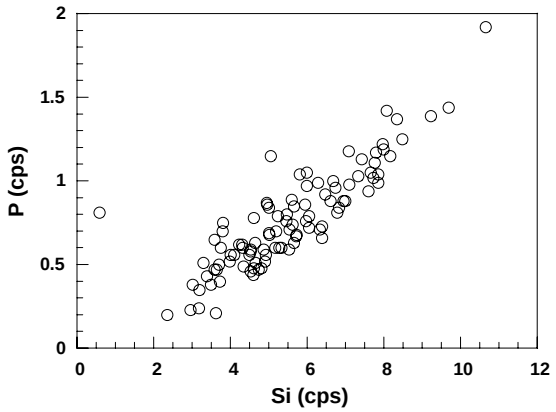



*Figure IV-9 : Relation entre les intensités µ-XRF des raies K$\alpha$ de P et Si (en coups par seconde, cps)*

Cependant, cette ACP présente des limites. En effet, la représentation graphique de la Figure IV-8 (b) (basée sur les 2 premières composantes principales) traduit une anti-corrélation entre le Fe et le Ca. Or, la DRX a indiqué la présence de Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$). Il existe donc une corrélation entre le Ca et le Fe au sein de cette phase minéralogique, qui n'est pas révélée par cette ACP classique. Ce résultat peut s'expliquer par la présence simultanée du Ca et du Fe, les deux éléments majeurs formant la Brownmillerite, au sein de plusieurs phases minéralogiques qui composent le laitier LAC. Il souligne également que les deux premières composantes principales semblent insuffisantes pour décrire correctement le système.

Cette analyse ACP révèle cependant que les principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC contiennent des impuretés dans leur structure. Cette approche permet d'identifier les relations « simples » entre les éléments. Cependant, elle n'est pas assez performante lorsqu'il s'agit d'identifier les phases porteuses multiples d'un même élément.

### 2.2 Analyse des différentes phases minéralogiques par µ-XRF

Nous avons donc développé une autre méthodologie basée sur une analyse statistique plus performante des spectres de µ-XRF (analyse SIMPLISMA présentée dans le chapitre II). L'objectif visé était d'établir une méthodologie adaptée à l'identification des phases porteuses des éléments traces (comme le Cr et le V) par µ-XRF.

L'analyse SIMPLISMA permet également de considérer la totalité du spectre µ-XRF (et non seulement les intensités des raies de fluorescence sélectionnées) et ainsi de caractériser plus finement l'évolution minéralogique et chimique du laitier LAC au cours de la lixiviation (e.g. l'altération des phases minéralogiques). Il s'agit d'un outil principal de cette thèse.

On rappelle qu'un des avantages majeurs de SIMPLISMA (par rapport à une ACP classique) est de permettre l'intervention de l'expérimentateur dans le choix des « variables pures » (voir chapitre II). La première étape consiste donc à sélectionner *n* « variables pures » (c'est-à-dire *n* énergies des raies de fluorescence K$\alpha$ caractéristiques de *n* éléments) qui permettront d'extraire d'un ensemble de

spectres µ-XRF mesurés ; *n* « composants purs » (c'est-à-dire, *n* spectres caractéristiques des *n* phases minéralogiques présentes dans le laitier LAC).

Le choix des « variables pures » est guidé par les éléments permettant une bonne différenciation par µ-XRF des trois principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC (appelés « identifiants ») (Tableau IV-4).

Le Si est exclusivement présent dans la Larnite. Cet élément est un bon « identifiant » de cette phase. L'énergie de la raie de fluorescence K$\alpha$ du Si est donc choisie comme « variable pure » pour extraire le spectre de µ-XRF associé à cette phase.

L'Al est exclusivement présent dans la Brownmillerite. Cependant, la détection de cet élément léger par µ-XRF n'est pas optimisée. Or, l'ACP précédente a révélé une corrélation entre l'Al et le Ti. Le Ti serait donc associé à la Brownmillerite. Comme le rendement de fluorescence de cet élément ($Z_{Ti}$ = 22) est supérieur à celui de l'Al ($Z_{Al}$ = 13), on sélectionne le Ti comme « identifiant » de la Brownmillerite (Figure IV-10). L'ACP classique corresponds donc ici à une étape préliminaire guidant le choix des « variables pures » de l'analyse SIMPLISMA.

La raie de fluorescence K$\alpha$ du S est également choisie comme « variable pure » afin de favoriser l'identification de sa phase porteuse. En effet, cet élément léger ($Z_S$ = 16) est présent à de très faible teneur dans les laitiers LAC (660 mg/kg) et sa détection par µ-XRF est donc délicate (Figure IV-10). C'est tout l'intérêt de SIMPLISMA de pouvoir intervenir dans le choix des « variables pures ».

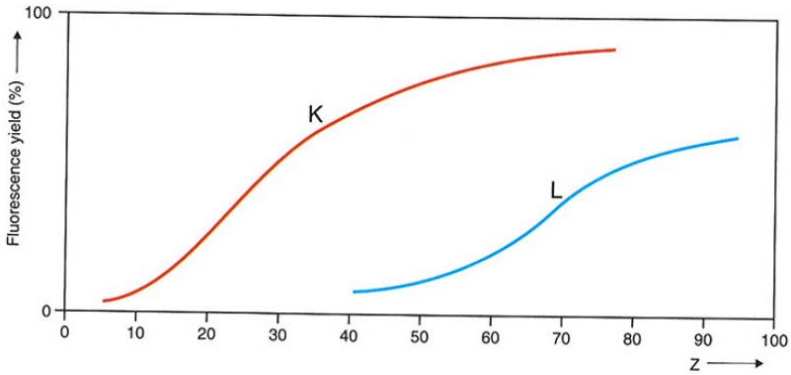



*Figure IV-10 : Rendements de fluorescence des électrons K et L en fonction du numéro atomique (Z) de l'élément*

Enfin, le Mn et le Mg révèlent la présence de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O). Mg étant plus léger que Mn (Figure IV-10), on sélectionne l'énergie de la raie de fluorescence K$\alpha$ du Mn comme « variable pure » permettant d'extraire le spectre de µ-XRF associé à cette phase.

Le Tableau IV-4 récapitule les correspondances entre les « variables pures » et les phases minéralogiques du laitier LAC.

*Tableau IV-4 : Variables pures sélectionnées pour l'analyse SIMPLISMA*

| Phase | | Identifiants | Variable pure* |
|---|---|---|---|
| Larnite | $Ca_2SiO_4$ | Si | Si |
| Brownmillerite | $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ + Ti, S en impureté | Al, Ti, S | Ti, S |
| Solution solide (Wustite) | (Fe, Mn, Mg, Ca)O | Mn, Mg | Mn |

**Une variable pure est caractéristique d'une raie de fluorescence Kα d'un élément donné.*

Quatre spectres (« composants purs » correspondant aux quatre « variables pures » sélectionnées) sont ensuite extraits de la matrice de données renfermant les 143 spectres µ-XRF (143 positions quadrillant aléatoirement une zone au cœur du grain, faisceau de 10 µm, 15 kV et temps de comptage de 1000 s par spectre) (Figure IV-11). Ces spectres sont très bien résolus et correspondent aux principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC (Tableau IV-4).

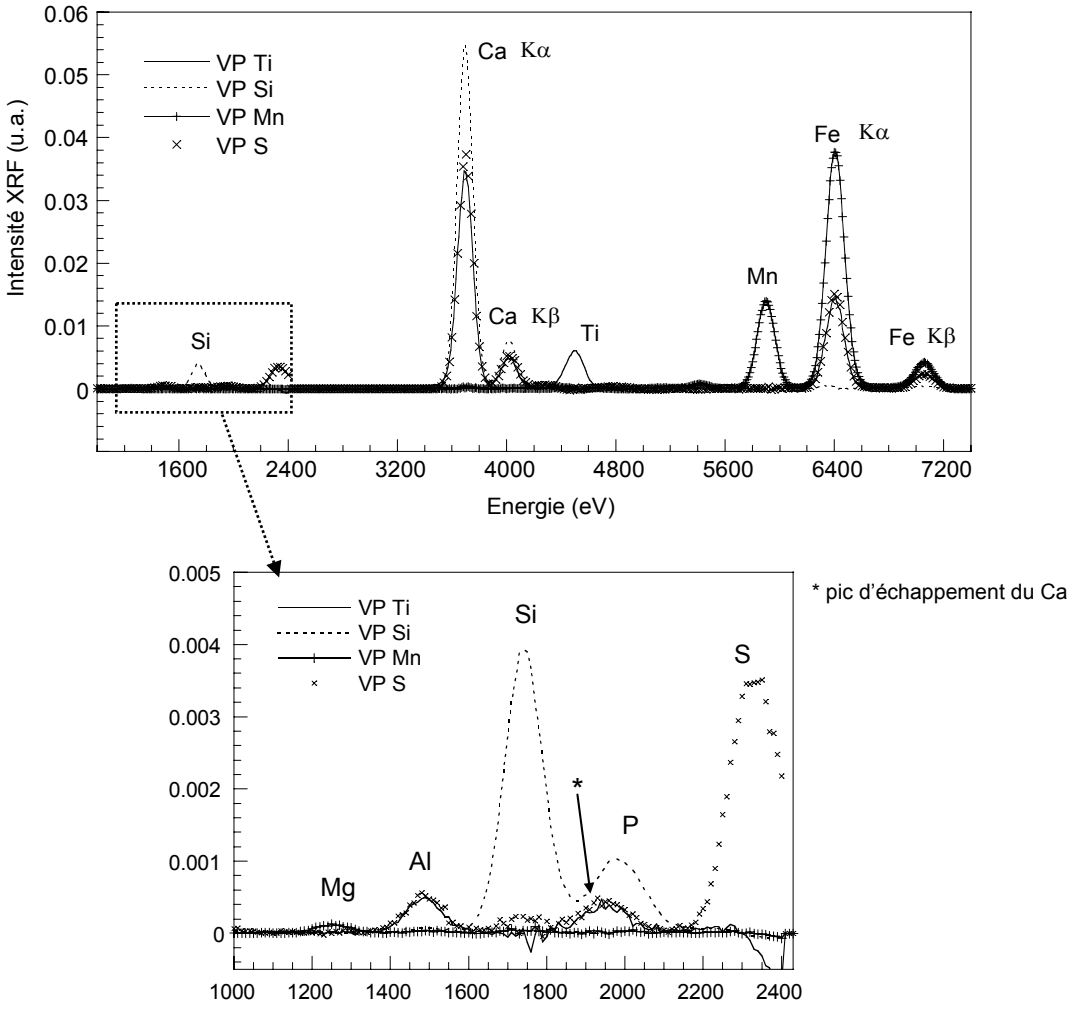



*Figure IV-11 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA (VP : variable pure). Les correspondances entre les variables pures et les phases minéralogiques sont indiquées dans le Tableau V-4.*

Le spectre extrait à partir de la « variable pure Si » se compose des intenses raies de fluorescence Kα du Si, Kα et Kβ du Ca, et également de la raie Kα du P. Ce résultat confirme donc que la quasi-totalité du P contenu dans le laitier LAC est concentrée dans la phase silicatée.

La Larnite est formée de cations $Ca^{2+}$ et d'anions ($SiO_4^{4-}$) (109). Les tétraèdres de Si peuvent être partiellement remplacés par des tétraèdres ($PO_4^{3-}$) du fait de leurs rayons ioniques similaires (ions isomorphiques) (37). Des études précédentes relatives à la minéralogie des laitiers LAC ont également montré la présence du P dans leur phase silicatée (Tableau IV-5).

*Tableau IV-5 : Synthèse des teneurs en $P_2O_5$ mesurées dans la phase silicatée des laitiers LAC*

| Référence | (106) | (107) | (28) | (110) | (37) |
|---|---|---|---|---|---|
| % massique $P_2O_5$ | 4.6 | 6.6 | 2 à 7 | 2.15 | 3.7 |
| % atomique P | 1.7 | 2.3 | | 0.8 | 1.3 |

Les spectres extraits à partir des variables pures Ti et S sont très proches et se composent des raies de fluorescence de Al, Ca et Fe (Figure IV-11). Ils sont tous deux caractéristiques de la Brownmillerite Les différences concernent les raies associées aux variables pures : S et Ti. On confirme donc que le Ti et le S sont exclusivement présents en tant qu'impuretés dans la Brownmillerite.

La Figure IV-12 indique les contributions de ses spectres extraits pour chacun des spectres expérimentaux (indexés de 1 à 143). Il existe des zones isolées très riches en S (spectres indiqués par une flèche) mais ne contenant pas de Ti. On peut donc conclure qu'à l'échelle de la Brownmillerite, il existe localement des « amas » d'atomes de S. Presslinger et al. (103), précisent que localement (à l'échelle du micromètre) la Brownmillerite peut contenir jusqu'à 5 % massique de S.

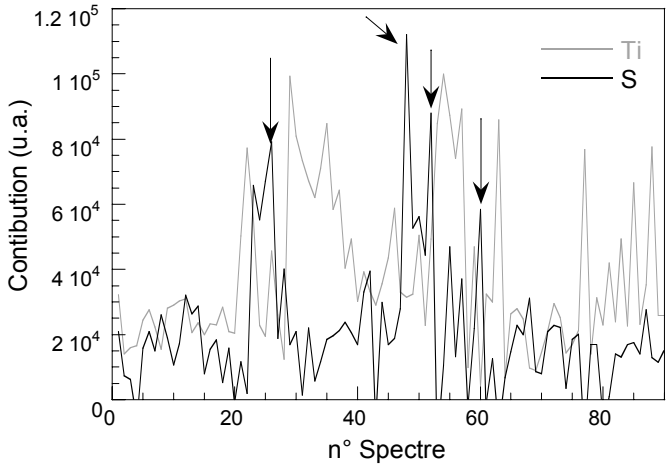



*Figure IV-12 : Contributions des spectres extraits à partir des « variables pures Ti et S »*

La répartition du Ti semble plus homogène (Figure IV-12). Elle a été moins étudiée que celle du P et du S. On peut cependant citer les résultats de Presslinger et al. (30,39) qui précisent que le Ti est présent dans la Brownmillerite entre 3 et 3.3 % massique, sous forme d'octaèdres de $Ti^{4+}$ ($TiO_6^{8-}$).

Marinho et al. (111) ont montré que les $Fe^{3+}$ octaédriques de la Brownmillerite pouvaient être remplacés par des ions $Ti^{4+}$, et que cette substitution n'entraînait pas de modifications des paramètres de maille.

La Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) appartient à la série des solutions solides formées entre les pôles purs : $Ca_2Fe_2O_5$ et $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ où x = 1.41 (112). Elle a une structure en couches typique, pseudo-quadratique : une couche d'octaèdres alternent avec une couche de tétraèdres. Les atomes de Ca sont logés dans les grandes cavités du réseau des atomes d'oxygènes. Les octaèdres et les tétraèdres n'ont que des sommets communs (113-115).

Zacate et al. (116) précisent que la distribution des atomes de Fe et de Al entre les sites tétraédriques et octaédriques est fonction de x (% atomes Al). Initialement, les atomes de Al sont préférentiellement distribués dans les sites tétraédriques et ce jusqu'à ce que la moitié d'entre eux soient remplis. Smith et al. (117) proposent qu'ensuite les atomes d'Al se répartissent uniformément entre les sites tétraédriques et octaédriques. Les atomes de Fe sont eux préférentiellement distribués dans les sites octaédriques. La spectroscopie Mössbauer a permit à Geller et al. (118) de proposer la distribution suivante des atomes de Fe et d'Al dans le composé $Ca_2Al_{0.5}Fe_{1.5}O_5$ :

$Ca_2[Fe_{0.9}Al_{0.1}](Fe_{0.6}Al_{0.4})O_5$, avec [ ] indiquant les sites octaédriques et ( ) les sites tétraédriques.

Le spectre extrait à partir de la variable pure Mn se compose des raies de fluorescence K$\alpha$ du Fe, du Mn et du Mg. La raie de fluorescence K$\alpha$ du Ca n'apparaît pas, pourtant ce spectre est caractéristique de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O, qui contient effectivement du Ca. Mais le Ca, élément majeur du laitier LAC, se répartit entre toutes les phases qui composent le laitier LAC et il est seulement présent à de faibles teneurs dans la solution solide (3% atomique) (Tableau IV-1). C'est pourquoi, l'analyse SIMPLISMA ne parvient pas à identifier que le Ca est associé à cette phase.

Ainsi l'analyse des spectres de µ-XRF par SIMPLISMA permet de différencier et de caractériser les phases minéralogiques du laitier LAC, et notamment d'identifier la distribution du Ti, P et S. Cette méthodologie est précieuse car elle sera ensuite utilisée pour identifier les phases porteuses du Cr et du V. Elle permet de caractériser plus finement la cristallochimie des laitiers LAC par rapport à une analyse ACP classique.

## 3. Synthèse

### 3.1 Composition cristallochimique des laitiers LAC

Les résultats couplés de la DRX, du MEB-EDS et de la µ-XRF nous ont permis de caractériser précisément les phases minéralogiques qui composent les laitiers LAC.

Trois phases principales contenant des impuretés dans leur structure ont été identifiées :

- le silicate bicalcique sous sa forme β (β-$Ca_2SiO_4$) appelé Larnite qui concentre le P (Figure IV-13).

- le ferroaluminate de calcium ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$), avec x = 0.6, appelé Brownmillerite. Cette phase concentre le S et le Ti (Figure IV-14).

- la solution solide, proche de la Wustite, qui est formée à partir des oxydes de Fe, Mn, Mg, et Ca ((Fe, Mn, Mg, Ca)O) (Figure IV-15). Cette phase est riche en Fe et la plus pauvre en Ca.

Deux autres phases minoritaires ont également été identifiées :

- une phase assimilée à la « chaux » (CaO) contenant du Fe, dont les raies de diffraction X correspondent à celles du composé $CaFeO_2$.

- la Calcite ($CaCO_3$), produit de carbonatation de la Portlandite, elle même produit d'hydratation de la chaux et de la Larnite.

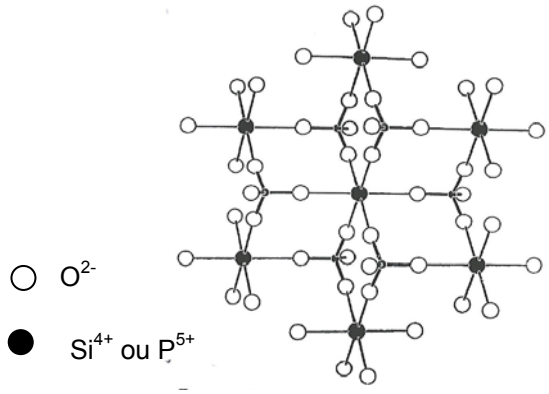



*Figure IV-13 : Structure de la Larnite $Ca_2SiO_4$*

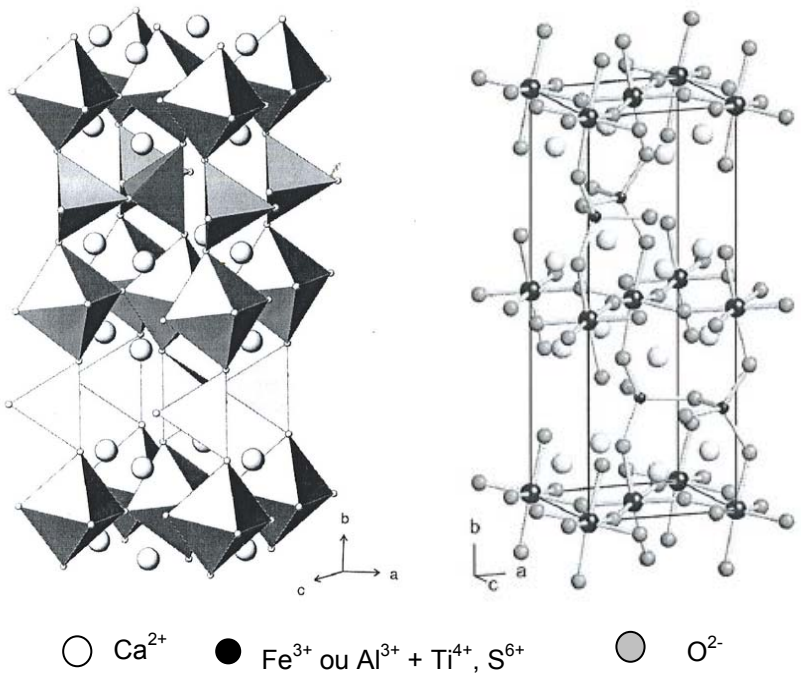



*Figure IV-14 : Structure de la Brownmillerite $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$*

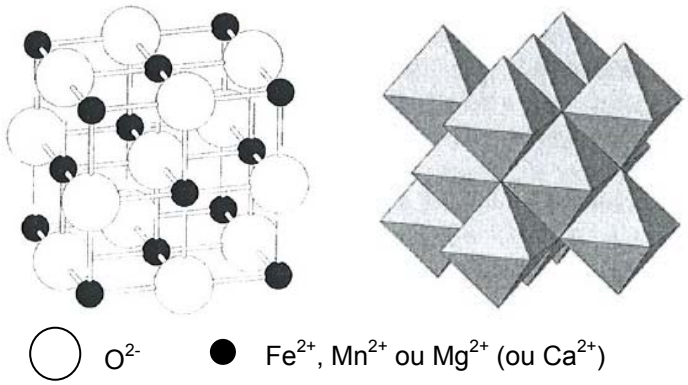



*Figure IV-15 : Structure de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O, proche de la Wustite*

### 3.2 Bilan quantitatif

Notre analyse cristallochimique a révélé que :

- Al, Ti et S étaient exclusivement présents dans la Brownmillerite.
- Mn et Mg étaient exclusivement présents dans la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O
- P était exclusivement présent dans la Larnite.

En couplant ces observations avec les analyses chimiques totales des laitiers LAC, on peut estimer les % atomiques des impuretés présentes dans les phases minéralogiques formant le laitier LAC et donc proposer de nouvelles formules chimiques les décrivant. Cette approche reste approximative mais elle nous sera très utile au cours de l'étape de modélisation géochimique (chapitre VI).

On pose l'hypothèse que les éléments tels P, Ti, S et Mg sont insérés par substitution dans la structure des phases auxquelles ils sont associés. On peut ensuite également déterminer le % massique de chaque phase (Tableau IV-6).

*Tableau IV-6 : Caractéristiques des principales phases des laitiers LAC*

| Minéral identifié par DRX | Eléments | Formule | % massique |
|---|---|---|---|
| Larnite | Ca, Si, P | $Ca_2Si_{0.95}P_{0.05}O_4$ | 51.3 |
| Brownmillerite | Ca, Fe, Al, Ti, S | $Ca_2Fe_{1.21}2Al_{0.6}Ti_{0.16}S_{0.025}O_5$ | 20.8 |
| Wustite | Fe, Mn, Mg, Ca | $Fe_{0.4}Mn_{0.3}Mg_{0.}27Ca_{0.03}O$ | 17.5 |
| « Chaux » | Ca, Fe | $CaFeO_2$ | 6.9 |
| Calcite | Ca | $CaCO_3$ | 3.5 |

Après avoir précisément caractérisé les phases minéralogiques qui composent le laitier LAC, il faut aborder le cœur de notre sujet et répondre aux questions suivantes :

- Comment évoluent-elles au cours de la lixiviation ?
- Ces phases sont-elles dissoutes ? Se forme-t-il des phases secondaires qui contrôleraient le relargage des éléments ?
- Comment se comportent les impuretés présentes dans leur réseau cristallin ?
- Quels mécanismes d'altération peut-on proposer ?

# B. DESCRIPTION DE L'ALTERATION DES LAITIERS LAC

## 1. Caractéristiques chimiques et minéralogiques des zones altérées

### 1.1 Couche d'altération des grains de laitier LAC lixiviés en CTG-Leachcrete

L'observation au MEB (électrons retrodiffusés BSE) d'une section polie d'un grain de laitier LAC, prélevé dans le réacteur du CTG-Leachcrete après 26 jours de lixiviation (Figure IV-16), montre clairement la présence d'une zone altérée à la surface du grain.

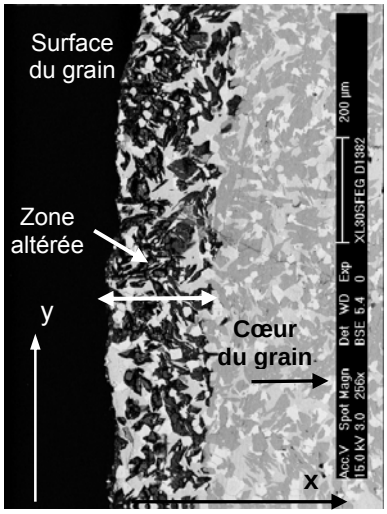



*Figure IV-16 : Observation au MEB (mode BSE) d'une section polie d'un grain de laitier LAC lixivié 26 jours en CTG-Leachcrete.*

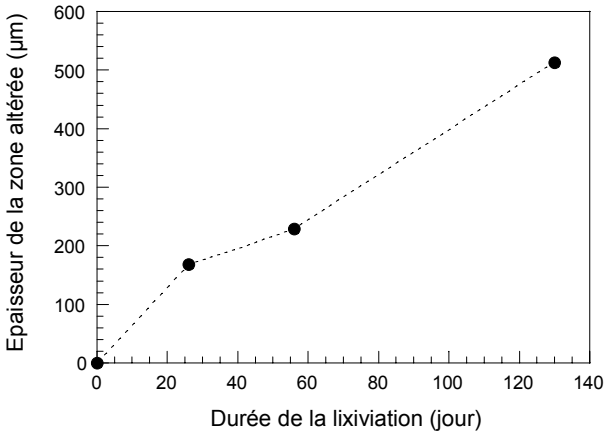



*Figure IV-17 : Evolution de l'épaisseur de la couche altérée en fonction de la durée de la lixiviation*

L'épaisseur de cette couche altérée augmente avec la durée de la lixiviation : elle est inférieure à 200 µm après 26 jours et atteint 500 µm après 130 jours (Figure IV-17), ce qui correspond à une variation moyenne de 4 µm par jour. Cependant, on ne peut pas rigoureusement déterminer la vitesse

d'altération du grain de laitier LAC. En effet, la couche altérée formée peut posséder une épaisseur critique au-delà de laquelle elle est détruite. La zone altérée peut donc progresser vers le cœur du grain à épaisseur constante.

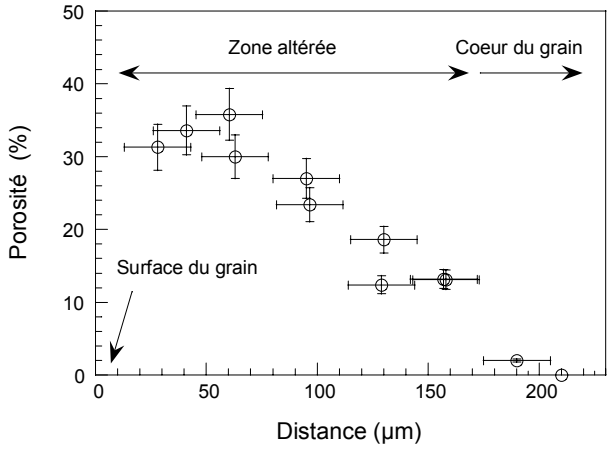



*Figure IV-18 : Profil de la porosité dans la zone altérée (image MEB de la Figure IV-16)*

Cette couche altérée présente une forte porosité (pixels noirs de la Figure IV-16). La porosité moyenne est d'environ 25 %. Elle est estimée à l'aide du programme *Traitement d'images MEB-BSE* (51), spécifiquement développé dans le cadre de cette thèse. Afin d'identifier le profil de la porosité dans la zone altérée, l'analyse d'image est réalisée sur des tranches de 30 µm×950 µm de la surface vers le cœur du grain (Figure IV-16). L'origine de l'axe des abscisses (distance = 0) correspond à la surface du grain. La porosité n'est pas constante, elle augmente progressivement de 15 % à 35 % à la surface du grain (Figure IV-18).

Les teneurs en majeurs (Si, Ca, Mn et Fe) de la zone altérée sont estimées par l'analyse semi quantitative de la µ-XRF (Figure IV-19). Les spectres analysés sont les spectres moyens enregistrés lorsque le faisceau de 10 µm balaye une région délimitant la zone altérée ou le cœur du grain pendant 10000 secondes.

Les résultats de l'analyse semi quantitative (basée sur la méthode des paramètres fondamentaux, voir chapitre II) renseignent sur la composition chimique relative de la zone altérée. Celle-ci est, en proportion, enrichie en Fe et Mn et appauvrie en Ca et Si (Figure IV-19 (a)).

La composition chimique absolue (en g/kg LAC) est obtenue après correction de la porosité (Figure IV-19 (b)). En effet, pour une carte de taille identique, si 100 g de matière sont analysés dans le cœur du grain, seulement 75 g sont analysés dans la zone altérée car sa porosité moyenne est de 25 %. On n'observe pas d'accumulation significative de Fe et de Mn dans la zone altérée. L'augmentation relative du % massique de ces éléments dans la zone altérée s'explique donc seulement par la perte du Ca et du Si.

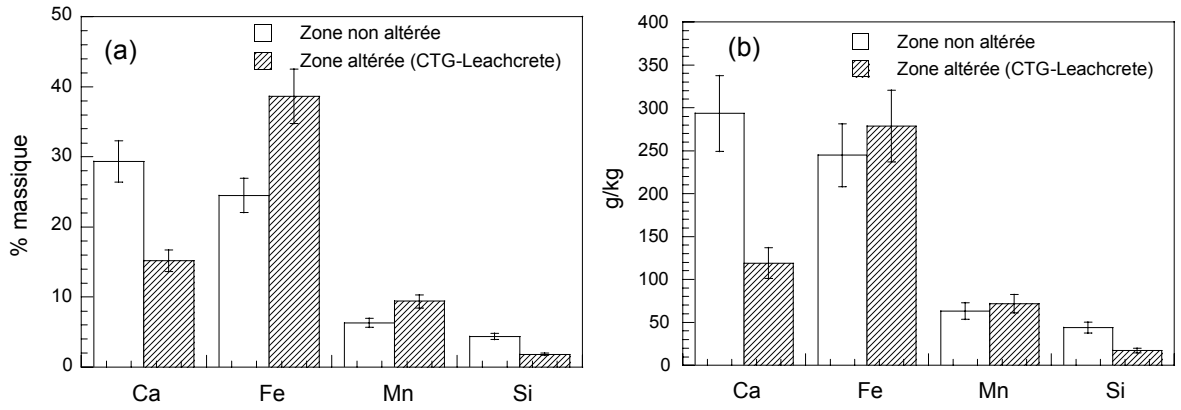



*Figure IV-19 : Comparaison des compositions chimiques (relatives en % massique et absolues en g/kg LAC) des zone non altérées (cœur du grain) et altérées d'un grain de laitier LAC lixivié 56 jours*

La Figure IV-20 présente la combinaison tricolore des cartographies élémentaires de répartition du Si, du Ca et du Fe dans une section de grain de laitier LAC lixivié pendant 130 jours. Les pixels de couleur jaune (rouge + vert) résultent de l'association entre le Si et le Ca et traduisent donc la présence de la Larnite. Cette phase minéralogique, majoritaire dans la zone non altérée est absente de la zone altérée. Les pixels de couleur cyan (vert + bleu) traduisent la présence d'une phase contenant du Ca et du Fe : la Brownmillerite, et sont présents dans les zones non altérées et altérées. Les pixels de couleur bleue, riches en Fe et pauvres en Ca et Si, correspondent à la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O et sont majoritaires dans la zone altérée.

Les cartographies de répartition élémentaires enregistrées permettent également de tracer les profils d'intensités de fluorescence X normalisées pour chaque élément i, de la surface du grain vers son cœur (Figure IV-21). Les profils sont obtenus après intégration de l'ensemble des pixels des cartographies (1.536 mm×1.536 mm) selon l'axe x, la distance par rapport à la surface du grain (Figure IV-20). Les intensités de fluorescence X (en nombre de coups par seconde, cps) sont normalisées ($In_{i,x}$) par rapport à la somme des intensités des éléments analysés (Ca, Fe, Mn, Si, P, Ti) :

$$In_{i,x} = \frac{I_{i,x}}{\sum I_{i,x}}$$

Les profils de Al, Mg et S ne sont pas représentés car les cartes élémentaires de ces éléments, légers et présents à de faibles teneurs dans les laitiers LAC, ne sont pas exploitables. Les intensités des raies de fluorescence X de ces éléments sont faibles et ne dépassent pas le bruit de fond (pour chaque pixel de la carte).

Les intensités de fluorescence X normalisées sont proportionnelles aux concentrations relatives des éléments. La zone altérée est, en proportion, appauvrie en Ca et Si et enrichie en Fe, Mn, P et Ti (Figure IV-21).

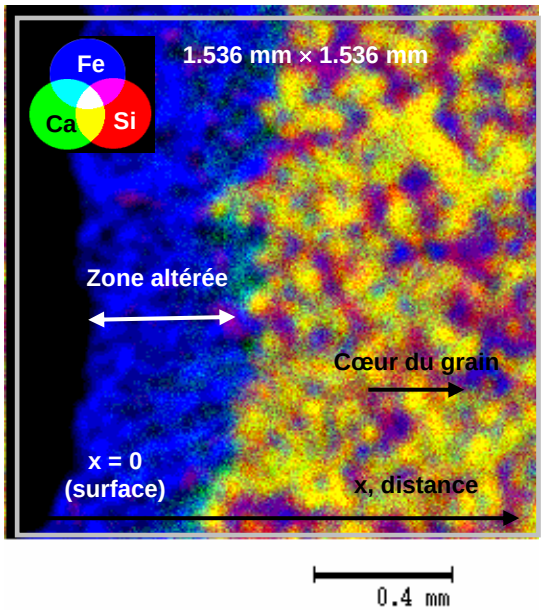



*Figure IV-20 : Cartographie tricolore combinant les cartographies élémentaires du Si, du Ca et du Fe d'une section d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete (paramètres d'enregistrement de la carte : faisceau de 10 µm, 15 kV, temps de comptage $1.66\times10^5$ s).*

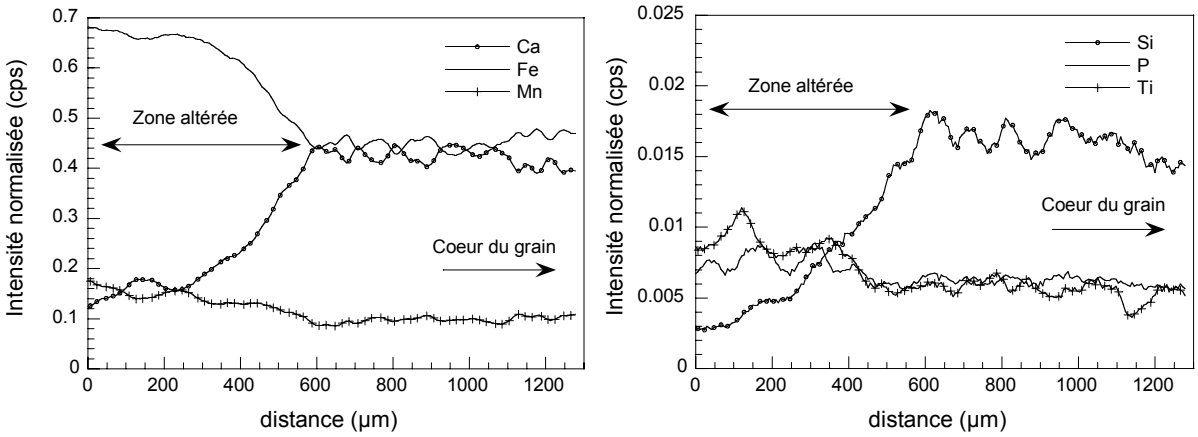



*Figure IV-21 : Profils des intensités de fluorescence X normalisées selon l'axe x, distance par rapport à la surface du grain (en coups par seconde, cps)*

### 1.2 Couche d'altération des grains de laitier LAC vieillis en lysimètre

La Figure IV-22 montre la couche d'altération à la surface d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre. Son épaisseur n'est pas uniforme (entre 20 et 500 µm) contrairement à celle de la couche d'altération du grain lixivié en laboratoire. Cela peut s'expliquer par la fragilité de cette couche ou par l'écoulement non uniforme de la pluie (la solution lixiviante) entre les grains de laitier LAC dans le lysimètre.

Cette couche d'altération présente une porosité plus faible (porosité moyenne d'environ 10 %) que celle obtenue après lixiviation dynamique. Elle se compose d'une phase sombre d'aspect spongieux

et de grains plus clairs comme détachés du coeur du grain non altéré et qui semblent emprisonnés dans cette « gangue » (Figure IV-22).

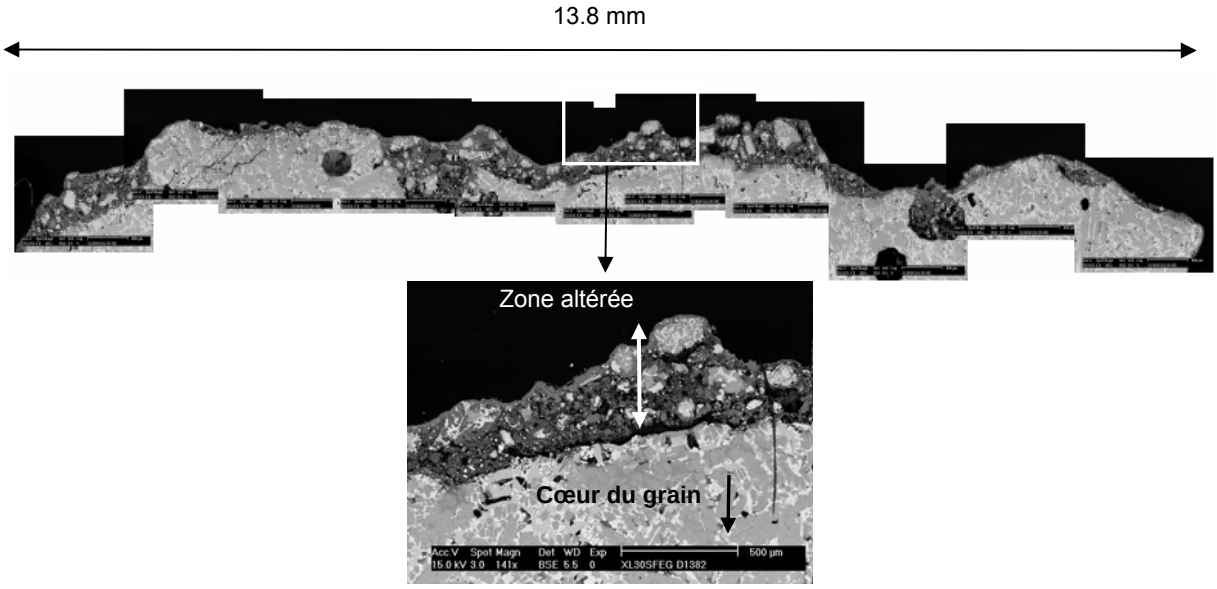



*Figure IV-22 : Observation au MEB (mode BSE) d'une section polie d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre.*

La composition chimique de cette couche d'altération n'est pas uniforme (Figure IV-23). Les cartes de répartition élémentaires révèlent que la « gangue » est très riche en Ca.

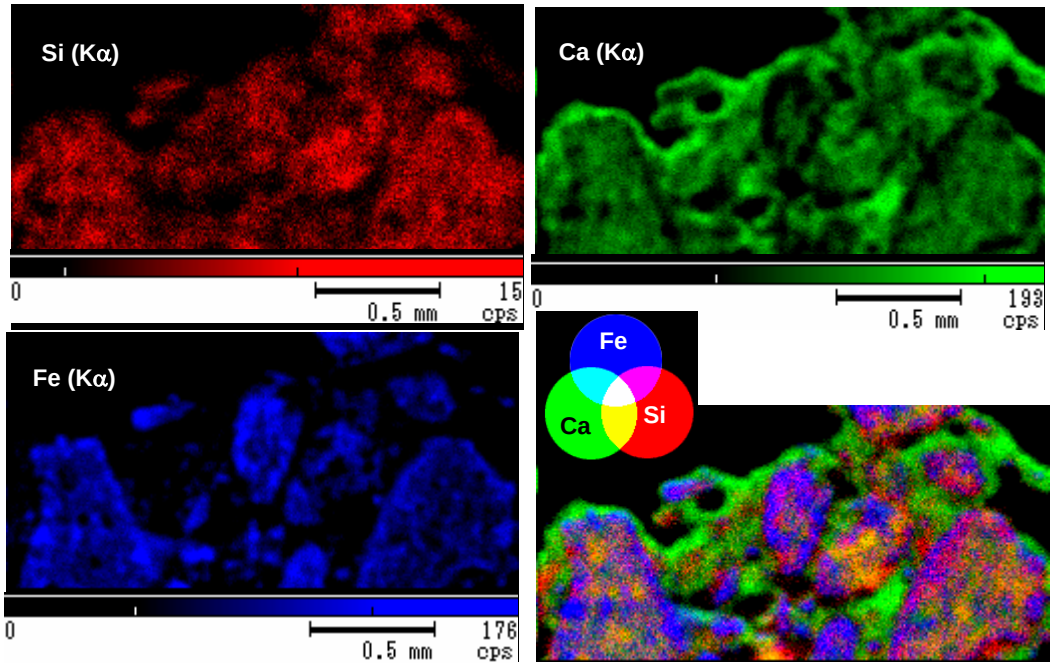



*Figure IV-23 : Cartographie tricolore combinant les cartographies élémentaires du Si, du Ca et du Fe de la zone altérée d'un grain de laitier vieilli en lysimètre (paramètres d'enregistrement de la carte : faisceau de 10 µm, 15 kV, temps de comptage de $1.66 \times 10^5$ s).*

### 1.3 Evolution des phases minéralogiques

La DRX permet d'identifier l'évolution des phases minéralogiques qui composent le laitier LAC (observations semi quantitatives) et l'apparition éventuelle de nouvelles phases formées lors de la lixiviation. On compare le diffractogramme du grain de laitier LAC non altéré avec ceux des couches altérées de grains lixiviés en CTG-Leachcrete (130 jours) et en lysimètre (640 jours). Les couches altérées ont été séparées mécaniquement du cœur du grain non altéré avant analyse afin de mettre en évidence les variations minéralogiques même mineures. Le Tableau IV-7 compare les phases minéralogiques identifiées pour chaque échantillon. Les diffractogrammes enregistrés sont présentés dans l'annexe 3.

*Tableau IV-7 : Evolution des phases minéralogiques avec la lixiviation (résultats de la DRX)*

| Eléments | Phase | N° PDF | Laitier LAC non altéré | Couche altérée (CTG-Leachcrete) | Couche altérée (lysimètre) |
|---|---|---|---|---|---|
| Phases primaires | | | | | |
| Ca, Si (P) | Larnite $\beta$-$Ca_2SiO_4$ (S) | 33-0302 | +++ | traces | traces |
| Ca, Fe, Al (Ti, S) | Brownmillerite $Ca_2Fe_{1.4}Al_{0.6}O_5$ (AF) | 70-1418 | +++ | ++++ | ++ |
| Ca, Fe (Ti) | Sreboldoskite $Ca_2Fe_2O_5$ (F) | 71-2108 | traces | + | + |
| Fe, Mn, Mg (Ca) | Wustite FeO (W) | 06-0615 | +++ | ++++ | +++ |
| Ca, Fe | $CaFeO_2$ (C) | 21-917 | + | ND* | ND |
| Ca | Calcite $CaCO_3$ (Ca) | 47-1743 | + | ND | ++++ |
| Phases secondaires | | | | | |
| Ca | Monohydrocalcite $CaCO_3$, $H_2O$ (HCa) | 22-0147 | ND | ND | ++ |
| Fe, Mn | Phase de type spinelle $X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$ (*) | 75-1377 | ND | + | + |
| Si | Quartz synt. $SiO_2$ (Si) | 46-1045 | ND | + | + |
| Mg | Brucite $Mg(OH)_2$ (B) | 83-0114 | ND | + | ND |

**Les croix indiquent les proportions relatives des différentes phases (estimées par rapport à la hauteur des pics de diffraction) pour un échantillon donné. Il s'agit d'analyses semi quantitatives, qui ne peuvent être strictement comparées entre elles. Par exemple, la baisse relative de la quantité de Brownmillerite dans la zone altérée du grain vieilli en lysimètre ne signifie pas forcement une perte absolue de masse. En effet, elle peut être directement liée à la présence importante de Calcite.*

### *1.3.1 Evolution des phases primaires*

La phase $CaFeO_2$, assimilée à de la chaux et la Larnite ne sont plus présentes dans les zones altérées, ou seulement à l'état de traces. Ces phases sont donc très sensibles à la lixiviation, en laboratoire ou en lysimètre, au cours de laquelle elles sont altérées.

Les phases riches en Fe, la Brownmillerite et la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O (proche de la Wustite) restent présentes dans les zones altérées. Elles sont majoritaires dans la couche altérée du grain lixivié en laboratoire.

### *1.3.2 Formation de phases secondaires*

De nouvelles phases, appelées *phases secondaires*, sont formées dans les zones altérées.

La couche altérée du grain vieilli en lysimètre contient principalement de la Calcite ($CaCO_3$), ce qui traduit une forte réaction de carbonatation. La source principale de carbonates est le $CO_2$ atmosphérique qui diffuse dans le lysimètre. La Monohydrocalcite est également détectée (voir paragraphe ci-dessous). On peut également noter que la Calcite, initialement présente en faible quantité, n'est pas détectée dans la couche altérée du grain lixivié en laboratoire.

Une phase de type spinelle, $X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$, apparaît dans les zones altérées des grains lixiviés en laboratoire ou en lysimètre. La structure spinelle se caractérise par la présence de cations divalents ($Y^{2+}$) et de cations trivalents ($X^{3+}$) qui occupent les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques. On distingue deux types de structure spinelle :

- la spinelle normale où les ions $Y^{2+}$ occupent exclusivement les sites tétraédriques et les ions $X^{3+}$ occupent les sites octaédriques.
- la spinelle inverse, où les ions $Y^{2+}$ et la moitié des ions $X^{3+}$ occupent les sites octaédriques et l'autre moitié des ions $X^{3+}$ occupe les sites tétraédriques ($X(XY)O_4$).

La DRX ne permet pas d'identifier précisément la composition chimique de la phase de type spinelle qui se forme dans les laitiers LAC lixiviés. En effet, il existe de nombreuses phases spinelles, les cations X et Y pouvant être de nature chimique très variée, mais leur structure cristalline reste similaire (119). La DRX ne permet donc pas de les différencier.

La Brucite, phase riche en Mg, apparaît dans la zone altérée du grain lixivié en laboratoire. On peut poser l'hypothèse que cette phase contrôle le relargage du Mg (élément très peu mobile). La Brucite n'est pas détectée dans la couche altérée du grain vieilli en lysimètre. Cependant, la limite de détection de la DRX est seulement de 5 % massique, et la forte concentration de Calcite dans cet échantillon peut « masquer » la présence de phases minoritaires.

Enfin, du $SiO_2$ (correspondant aux raies de diffraction d'un Quartz synthétique) est également détecté. L'hypothèse de la formation de ce minéral au cours de la lixiviation est peu probable (à notre connaissance, aucune études expérimentales ne reportent la formation spontanée et à température ambiante du Quartz). On peut poser l'hypothèse que cette phase minéralogique est présente initialement dans les laitiers LAC en très faible proportion (non détectable par DRX) et que sa

proportion relative devient plus importante dans les zones altérées (et alors détectable par DRX), à cause de la dissolution des autres phases primaires.

*Remarque* : Le débit de circulation relativement important dans le réacteur du CTG-Leachcrete ne semble pas limiter la formation de phases secondaires.

Après avoir identifié les phases secondaires, les réponses aux questions suivantes doivent être apportées :

- Quels sont les mécanismes de formation de ces phases ?
- L'altération de quelles phases primaires conduit à leur formation ?
- Ces phases contrôlent-elles le relargage des éléments ? Si, oui, desquels ?

## 2. Hydratation de la Larnite

Les résultats de DRX ont montré que la Larnite n'était plus présente dans les zones altérées (ou seulement à l'état de traces). Cette phase est donc altérée lors de la lixiviation.

### 2.1 Dans le lysimètre

La carte de répartition du Si dans la couche altérée du grain vieilli en lysimètre (Figure IV-23) indique que cet élément reste présent dans la zone altérée. Des microanalyses chimiques de cette couche d'altération ont donc été réalisées à l'aide du MEB-EDS (cercles et triangles de la Figure IV-24, analyses semi-quantitatives). Les microanalyses sont comparées à celles de grains de laitier LAC non altéré (Figure IV-24). La Figure IV-24 montre clairement une évolution du rapport atomique Ca/Si des phases silicatées : en moyenne 2.36 dans les échantillons non altérés et entre 0.6 et 1.3 dans la couche d'altération. Il existe donc une phase secondaire, amorphe ou faiblement ordonnée car non détectée par la DRX, qui piège le Si relargué lors de la dissolution de la Larnite.

L'hydratation de la Larnite est décrite dans la littérature (109) par trois réactions simultanées et se décompose en trois mécanismes distincts :

- dissolution congruente des grains de $Ca_2SiO_4$.
- précipitation de silicate de calcium hydraté $(CaO)_xSiO_2(H_2O)_y$ (C-S-H en notation cimentière). Cette réaction intervient dès que la sursaturation par rapport au silicate de calcium hydraté est atteinte.
- précipitation éventuelle de Portlandite $Ca(OH)_2$. Comme le rapport Ca/Si des C-S-H est inférieur à celui de la Larnite, la solution s'enrichie en Ca et sa concentration peut atteindre la sursaturation vis-à-vis de la Portlandite.

Les cercles de la Figure IV-24 correspondent donc à des C-S-H. L'image MEB-BSE de la Figure IV-25 illustre bien l'hydratation de la Larnite qui s'accompagne de précipitation de C-S-H.

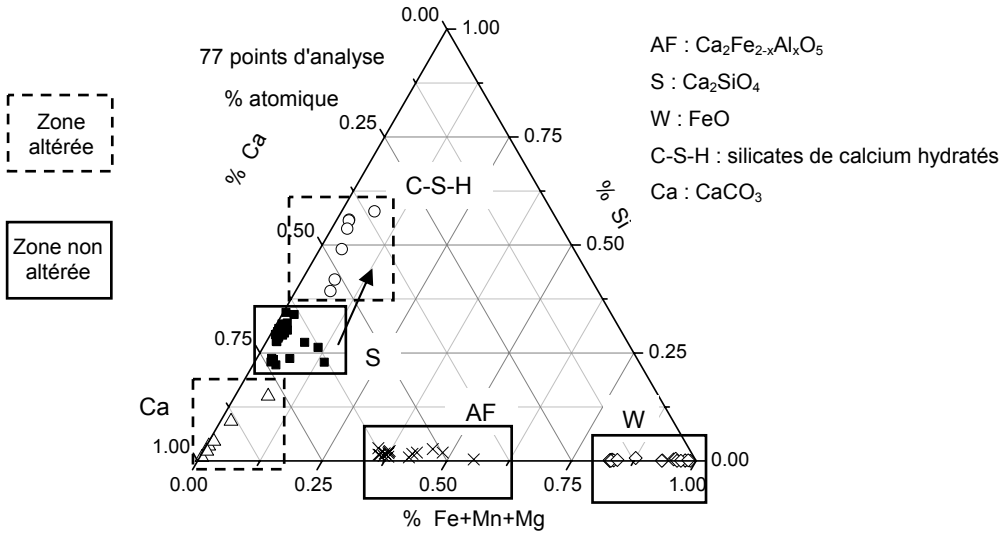



*Figure IV-24 : Evolution du rapport atomique Ca/Si (semi-quantitatif) des phases silicatées lors de l'altération en lysimètre*

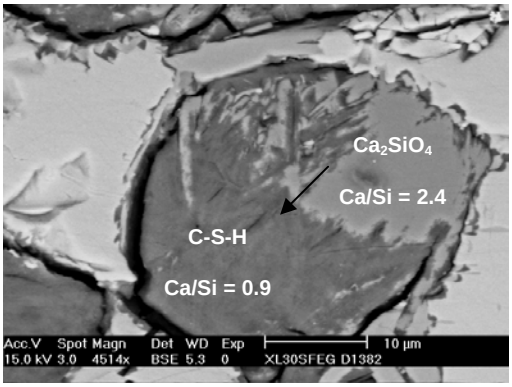



*Figure IV-25 : Image MEB-BSE montrant l'hydratation de la Larnite dans la zone altérée d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre*

*Remarque* : On parle de dissolution congruente lorsque les constituants du minéral passent simultanément en solution, leur rapport stoechiométrique en solution est identique à celui du matériau initial.

Les C-S-H sont des composés complexes et variés qui ont suscités de nombreuses études. Les travaux les plus récents (120,121) distinguent trois variétés de C-S-H selon leur rapport atomique Ca/Si : compris entre 0.7 et 1, compris entre 1.0 et 1.5 et supérieur à 1.8.

Le rapport $H_2O/SiO_2$ est encore très mal connu car il est difficile à mesurer. En effet, la forte porosité des C-S-H rend difficile la distinction entre l'eau de structure et l'eau des pores. Il s'agit de matériaux mal ordonnés à grandes distances (122). Ces composés sont difficilement détectables par DRX et les études visant à identifier leur structure se sont orientées vers l'utilisation de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Pour les C-S-H ayant un rapport Ca/Si proche de 0.7, la Tobermorite (minéral naturel) est souvent utilisée comme modèle structural (123). Il s'agit d'un minéral composé de feuillets distants les uns des

autres de 1.1 nm. Chaque feuillet est constitué de chaînes infinies formées de tétraèdres de Si recouvrant les deux faces d'un plan de Ca. L'espace interfoliaire ne contient que de l'eau.

Plusieurs modèles sont proposés pour décrire les C-S-H ayant un rapport Ca/Si plus élevé et sont basés sur des modifications de la structure de base de la Tobermorite afin d'expliquer l'augmentation de Ca (124).

Dans le lysimètre, l'hydratation de la Larnite ne s'accompagne pas de la formation de Portlandite car les ions $Ca^{2+}$ en solution sont carbonatés et précipitent sous forme de Calcite (voir ci-dessous).

Les courbes de relargage du Si en sortie du lysimètre ne sont actuellement pas disponibles. Cependant, ce résultat (la formation de C-S-H lors de l'hydratation de la Larnite) nous amène à penser que le Si est peu mobile dans le lysimètre. En effet, le Si mis en solution lors de la dissolution de la Larnite peut être en partie piégé par la formation des C-S-H.

Roadcap et al. (99) ont étudié l'altération de laitiers LAC remplissant une fosse dans un site de stockage de déchets industriels (USA, région de Chicago) et mentionnent également l'hydratation des silicates de calcium. Les laitiers LAC étudiés dans cette étude contenaient initialement de la Rankinite ($Ca_3Si_2O_7$), de la Larnite ($Ca_2SiO_4$) et de la Wollastonite ($CaSiO_3$)). Leur hydratation s'accompagnait de la formation de Portlandite (seulement dans les couches inférieures de la fosse), de Calcite et de Tridymite ($SiO_2$), la forme stable du quartz à hautes températures. Huijgen et al. ont également étudié le mécanisme d'hydratation de la Wollastonite ($CaSiO_3$), comme minéral naturel (125) et comme constituant d'un laitier LAC (31). Ils ont montré que la dissolution incongruente de la Wollastonite s'accompagnait de la formation d'une couronne de $SiO_2$ amorphe qui limitait la diffusion et le relargage du Ca. On peut donc poser l'hypothèse de l'éventuelle présence de silice amorphe dans les zones altérées des grains de laitier LAC vieillis en lysimètre.

### 2.2 Au cours de la lixiviation dynamique

Les teneurs en Si et Ca chutent fortement dans la zone altérée du grain lixivié en CTG-Leachcrete (Figure IV-21). En laboratoire, le relargage du Si est relativement important. Sa fraction totale relarguée après 130 jours de lixiviation dynamique est proche de 17 % (voir chapitre III). La dissolution de la Larnite s'accompagne-t-elle dans ce cas de la formation de C-S-H ?

Des spectres de µ-XRF (faisceau de 10 µm, 15 kV et temps de comptage de 1000 s) sont enregistrés en pointant le faisceau incident dans la zone altérée (65 positions quadrillant aléatoirement la zone altérée). L'analyse de ces 65 spectres est réalisée par SIMPLISMA en sélectionnant les mêmes variables pures que précédemment (laitier LAC non altéré) : raies K$\alpha$ du Ti, du Mn, du Si et du S (Figure IV-26) (consulter le Tableau IV-4 pour les correspondances entre les variables pures et les phases minéralogiques).

On peut comparer les spectres extraits de la Figure IV-26 avec ceux extraits précédemment (laitier LAC non altéré) (Figure IV-11).

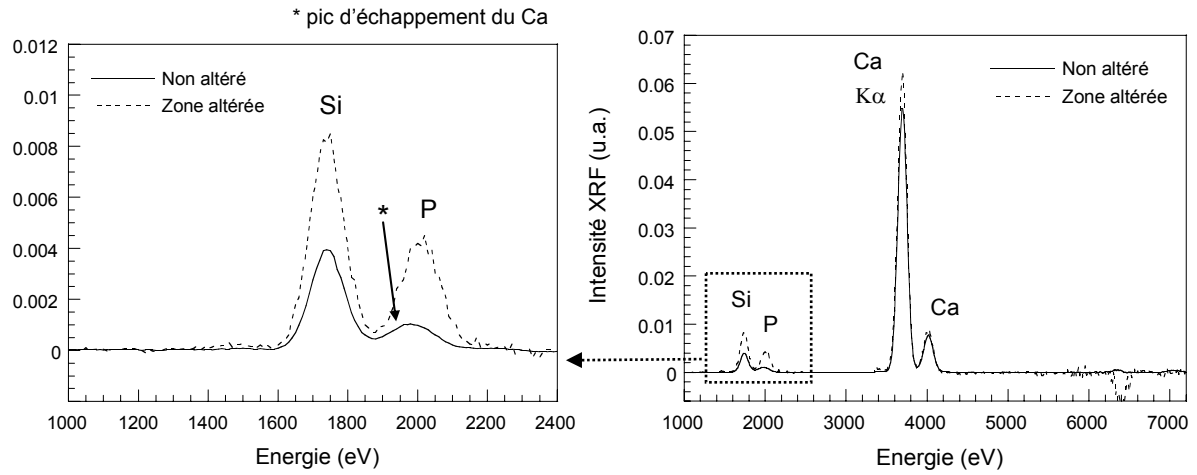



*Figure IV-26 : Spectres extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir de la variable pure Si caractéristiques de la Larnite (LAC non altéré et zone altérée d'un grain lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete)*

La contribution moyenne du spectre extrait pour l'ensemble des 65 spectres de la zone altérée est plus faible que celle du spectre extrait précédemment (Tableau IV-8). Cela signifie que la phase associée à la « variable pure Si » est peu présente dans la zone altérée.

De plus, le rapport des intensités normalisées des raies de fluorescence K$\alpha$ du Ca et du Si est plus faible (facteur 2 par rapport au laitier LAC non altéré). Ce résultat peut être rapproché de celui de la Figure IV-24 qui montre l'évolution du rapport atomique Ca/Si : proche de 2 dans le laitier LAC non altéré (Larnite) et proche de 1 dans la zone altérée (C-S-H).

*Tableau IV-8 : Caractéristiques des spectres extraits à partir de la variable pure Si*

| Spectre extrait à partir de la variable pure « Si » | Contribution moyenne | Rapport des intensités normalisées (Ca/Si) |
|---|---|---|
| Laitier LAC non altéré | $1.19 \times 10^5$ | 13.9 |
| Zone altérée de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete | $1.72 \times 10^4$ | 7.3 |

On peut donc poser l'hypothèse que des C-S-H sont présents en faibles quantités dans la zone altérée du grain lixivié en laboratoire. Cependant, le pH de la solution lixiviante dans le réacteur du CTG-leachcrete est compris entre 8.5 et 9. Ce pH n'est pas favorable à la formation de C-S-H. En effet, les pH des solutions en équilibre thermodynamique avec des C-S-H sont plus élevés (Tableau IV-9). Il faut donc également poser l'hypothèse que le pH local, à l'interface solide/liquide dans la zone altérée, est plus élevé que celui de la solution lixiviante qui circule dans le réacteur.

*Tableau IV-9 : pH des solutions en équilibre thermodynamique avec des C-S-H*

| | C-S-H, Ca/Si = 1.25 | C-S-H, Ca/Si = 1.00 | C-S-H, Ca/Si = 0.83 |
|---|---|---|---|
| pH expérimental (126) | 12.2 | 12.0 | 11.5 |
| pH calculé (95) | 12.3 | | 11.0 |

### 2.3 Comportement à la lixiviation du phosphore

La quasi-totalité du P contenu dans le laitier LAC est concentrée dans la Larnite (voir partie A de ce chapitre). Nous avons vu que la Larnite était altérée lors de la lixiviation des laitiers LAC mais que le P était un élément très peu mobile (*à l'échelle du laboratoire*, voir chapitre III) : comment peut-on expliquer alors le comportement du P lors de la lixiviation des laitiers LAC en laboratoire ?

La carte de répartition du P (Figure IV-27) enregistrée par µ-XRF montre clairement que cet élément est retenu dans la zone altérée d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete (voir également son profil d'intensité de fluorescence, Figure IV-21). Le mécanisme de rétention du P sera abordé plus loin (voir paragraphe 4.2).

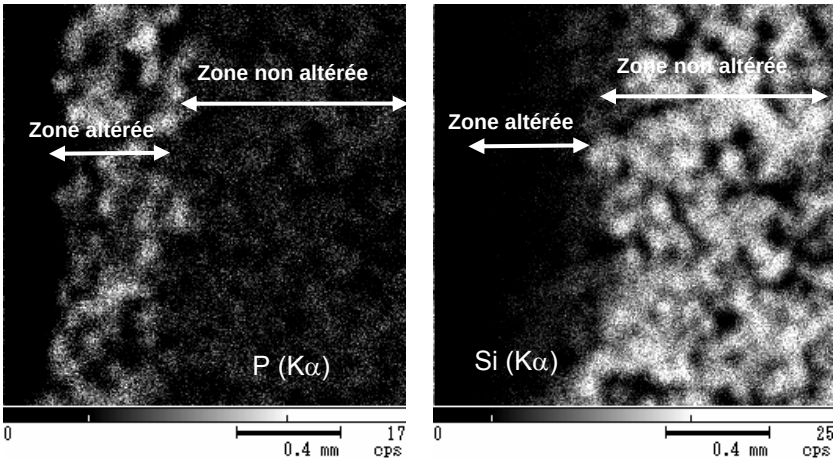



*Figure IV-27 : Cartographies élémentaires (P et Si) d'une section d'un grain de laitier lixivié 130 jours en laboratoire (voir Figure IV-20)*

On peut citer les travaux de Baker et al. (127) qui ont étudié la capacité des laitiers LAC à traiter des eaux souterraines chargées en P. Ces auteurs ont montré que la teneur en P d'une solution chute brusquement dès sa mise en contact statique avec des laitiers LAC (Figure IV-28). Le mécanisme de rétention du P par les laitiers LAC, retenu et validé par ces auteurs, est la précipitation de phosphates de calcium très peu solubles à pH basiques.

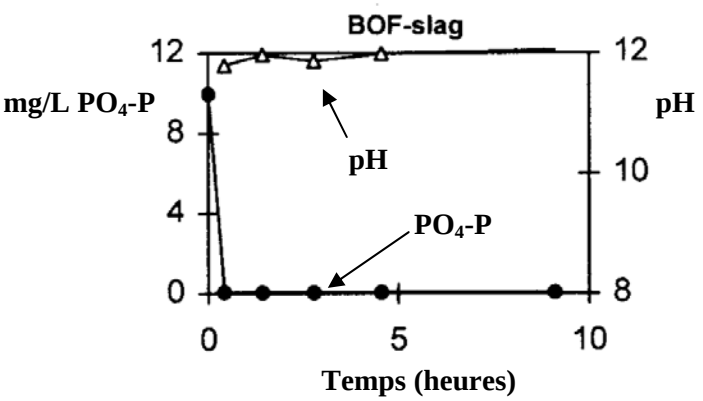



*Figure IV-28 : pH et teneur en P d'une solution initialement concentrée en P mise en contact statique avec des laitiers LAC (BOF slag)*

## 3. Réaction de carbonatation dans le lysimètre

### 3.1 Précipitation des carbonates de calcium

Les grains de laitier LAC vieillis en lysimètre sont recouverts d'une couche relativement épaisse de Calcite (Figure IV-22, Figure IV-23 et Tableau IV-7), produit de la réaction de carbonatation.

Dans le lysimètre, le laitier LAC est exposé à l'air ambiant : en surface par contact direct et également dans les couches inférieures car les espaces vides entre les grains, insaturés en eau, autorisent la bonne circulation de l'air. Les ions $Ca^{2+}$ en solution peuvent alors réagir avec le dioxyde de carbone ($CO_2$) atmosphérique pour former de la Calcite ($CaCO_3$).

Cette réaction de carbonatation a lieu en milieu aqueux et son mécanisme réactionnel comporte plusieurs étapes (31,128,129) :

- diffusion du $CO_2$ gazeux dans le lysimètre.
- dissolution du $CO_2$ gazeux et conversion en (bi)carbonates (en fonction du pH de la solution) :

$CO_2(g) + H_2O(aq) \Leftrightarrow H_2CO_3\ (aq) \Leftrightarrow HCO_3^-(aq) + H^+\ (aq) \Leftrightarrow CO_3^{2-}(aq) + 2\ H^+\ (aq)$

- dissolution de la Chaux et de la Larnite et diffusion du Ca vers l'interface liquide/solide
- réaction du $CO_2$ dissout avec les ions $Ca^{2+}$ en solution
- précipitation de Calcite : $Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow CaCO_3\ (s)$

La carbonatation du $CaFeO_2$, assimilé à de la Chaux, initialement présent dans les laitiers LAC intervient très rapidement. Puis, le Ca en solution issu de la dissolution de la Larnite est à son tour carbonaté et forme de la Calcite à la surface des grains de laitiers LAC (Figure IV-29).

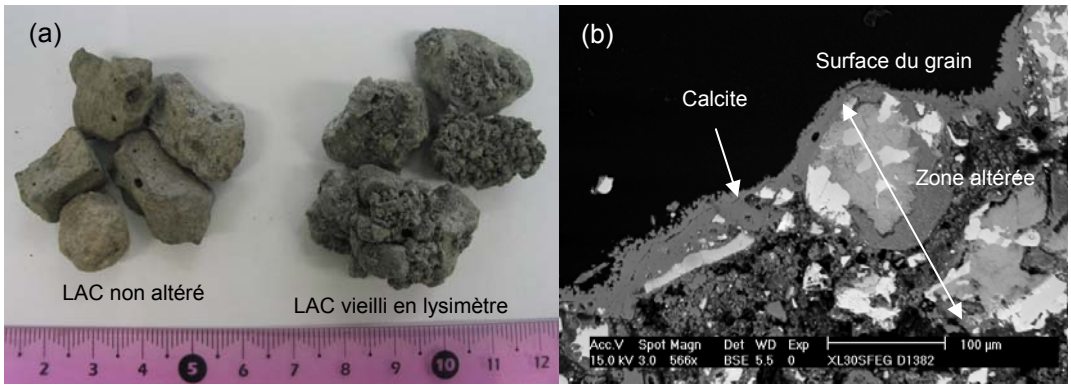



*Figure IV-29 : Couche de Calcite à la surface des grains de laitier LAC vieillis en lysimètre. (a) Photographie de grains de laitier LAC et (b) image MEB-BSE d'une section polie d'un grain vieilli en lysimètre.*

Le facteur physique limitant la formation de la Calcite est la diffusion du $CO_2$ et la précipitation de la Calcite obstrue progressivement les espaces entre les grains et les pores de la zone altérée. Elle limite ainsi la diffusion du $CO_2$ vers le cœur du grain (Figure IV-29).

Le Tableau IV-10 compare la distribution granulométrique des grains de laitiers LAC non altérés et vieillis en lysimètre et montre que la proportion des fines diminue après carbonatation. La Calcite se comporte comme une phase liante et la couche de Calcite limite la diffusion du $CO_2$ et la circulation d'eau vers le cœur du grain, le protégeant ainsi de l'altération.

*Tableau IV-10 : Distribution en taille des grains de laitiers LAC non altérés et vieillis en lysimètre*

| | Granulométrie | LAC non altéré (lot de 6,25 kg) | LAC vieilli en lysimètre (Lot de 10 kg) |
|---|---|---|---|
| | | % massique | % massique |
| Classe 1 | > 2mm | 66,8 | 86,4 |
| Classe 2 | 500 µm – 2 mm | 23,7 | 11,9 |
| Classe 3 | 200 – 500 µm | 4,8 | 1,2 |
| Classe 4 | 80 – 200 µm | 3 | 0,36 |
| Classe 5 | < 80 µm | 1,7 | 0,14 |

La précipitation importante de Calcite dans les eaux de lessivage de laitiers LAC a été précédemment rapportée (99,100). Huijgen et al. (31) ont mené une étude expérimentale détaillée des mécanismes de carbonatation des laitiers LAC. Ils précisent que cette réaction est contrôlée par la diffusion du Ca vers l'interface.

La couche altérée des grains de laitier LAC vieillis en lysimètre contient également de la Monohydrocalcite ($CaCO_3$, $H_2O$) (Tableau IV-7). Les mécanismes de formation des carbonates de calcium consistent en une suite séquentielle de réactions de dissolution et de précipitation (130).

Très rapidement la Monohydrocalcite précipite du fait de sa cinétique favorable. Puis, la calcite précipite à son tour et remplace progressivement la Monohydrocalcite, moins stable, qui est dissoute (Figure IV-30). Ce schéma est envisageable car la cinétique de dissolution de la Monohydrocalcite est significativement plus rapide que la cinétique de précipitation de la Calcite.

Les données cristallographiques de cette phase, découverte en 1930, ont été étudiées et sont actuellement connues (131).

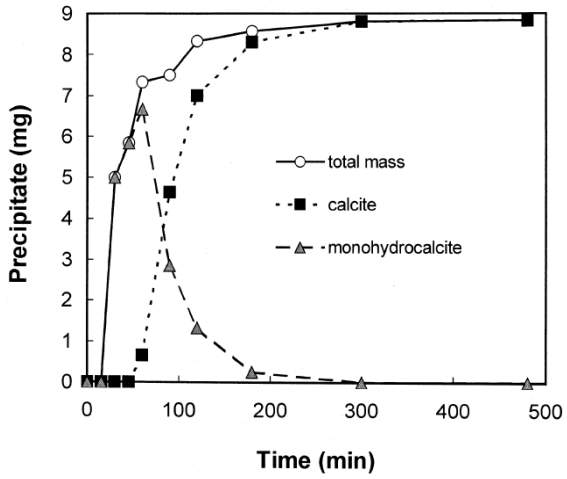



*Figure IV-30 : Précipitation de Monohydrocalcite et de Calcite en fonction du temps (130)*

Kobayashi et al. (132) ont également montré qu'une partie des C-S-H pouvait réagir avec le $CO_2$ atmosphérique. Le stade final de la dégradation des C-S-H par carbonatation est la formation de Calcite et d'un gel de silice : C-S-H → $CaCO_3$ + $SiO_2$ (gel) + $H_2O$.

Enfin, des tests de carbonatation accélérée ont montré que la Brownmillerite est peu sensible à la carbonatation (133).

*Remarque* : Cette réaction de carbonatation n'a pas lieu lors de l'essai de lixiviation dynamique en laboratoire.

### 3.2 Capacité de neutralisation acido-basique du laitier LAC carbonaté

Les grains de laitier LAC vieillis en lysimètre ont été soumis au test de lixiviation « ANC » (voir chapitre II) afin d'identifier l'impact de la carbonatation sur la capacité de neutralisation acido-basique des laitiers LAC.

La carbonatation provoque une légère baisse de l'alcalinité des laitiers LAC (Figure IV-31). Le pH naturel du laitier LAC vieilli en lysimètre est de 11.4. Mais celui-ci reste supérieur au pH à 25 °C d'une solution saturée par rapport à la Calcite (pH = 8.3 (99)) ou à la Monohydrocalcite (pH = 10.27 (131))

Entre pH 11.4 et pH ≈ 8, le pouvoir tampon des grains carbonatés est plus important que celui des grains non altérés (Figure IV-31). Jusqu'aux pH proches de 11 (Tableau IV-9), les C-S-H régulent la chute du pH. Le pouvoir tampon est également lié à la dissolution de la Calcite et de la Monohydrocalcite qui libère en solution des ions $Ca^{2+}$ et des carbonates ($CO_3^{2-}$) (133).

Entre pH 11.4 et pH 8.3, le pH est donc principalement contrôlé par la réaction entre $CO_3^{2-}$ et $HCO_3^{2-}$ (point d'équivalence de la réaction).

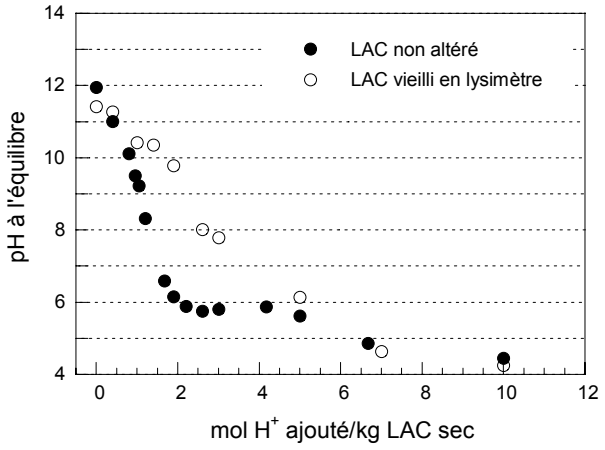



*Figure IV-31 : Capacité de neutralisation acido-basique de laitiers LAC non altéré et vieilli en lysimètre (grains < 1mm)*

## 4. Comportement à la lixiviation de la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$)

La DRX a montré que la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) restait très présente dans les zones altérées (Tableau IV-7), elle est donc plutôt stable lors de la lixiviation dynamique à l'échelle du laboratoire et lors de la lixiviation en lysimètre des laitiers LAC. Des analyses complémentaires, menées à l'aide d'un faisceau incident focalisé (microanalyses, µ-DRX et µ-XRF) ont permis d'identifier plus précisément l'évolution de cette phase lors de la lixiviation, et notamment de répondre à la question suivante : quel est le comportement des éléments présents en impuretés dans la Brownmillerite ?

### 4.1 Altération de la Brownmillerite

#### *4.1.1 De la Brownmillerite vers la ferrite bicalcique $Ca_2Fe_2O_5$*

La Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ avec x= 0.6) appartient à la série des solutions solides formées entre les deux pôles purs suivants : $Ca_2Fe_2O_5$ et $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ avec x = 1.4. Les raies de diffraction X caractéristiques de ces phases sont très proches mais elles se déplacent légèrement vers les petits angles (grandes distances) lorsque x (ou le rapport atomique Al/Fe) diminue (8).

Le laitier LAC contient initialement de la Brownmillerite mais également des traces de ferrite bicalcique ($Ca_2Fe_2O_5$). En effet, certaines raies (de faibles intensités) observées sur son diffractogramme (DRX sur poudre) sont caractéristiques de la seule ferrite bicalcique (Figure IV-1).

Un diffractogramme a été enregistré en pointant le faisceau de rayons X focalisé (µ-DRX) sur la surface externe d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete (Figure IV-32).

On observe alors que les raies de diffraction notées AF+F (Figure IV-32), se déplacent légèrement vers les petits angles. De plus, les raies caractéristiques de la seule ferrite bicalcique (notées F) sont plus intenses que sur le diffractogramme du laitier LAC non altéré (Figure IV-1).

La Brownmillerite présente dans le laitier LAC semble donc « perdre » ses atomes d'Al (x diminue) et se déplacer vers son pôle pur $Ca_2Fe_2O_5$ lors de la lixiviation.

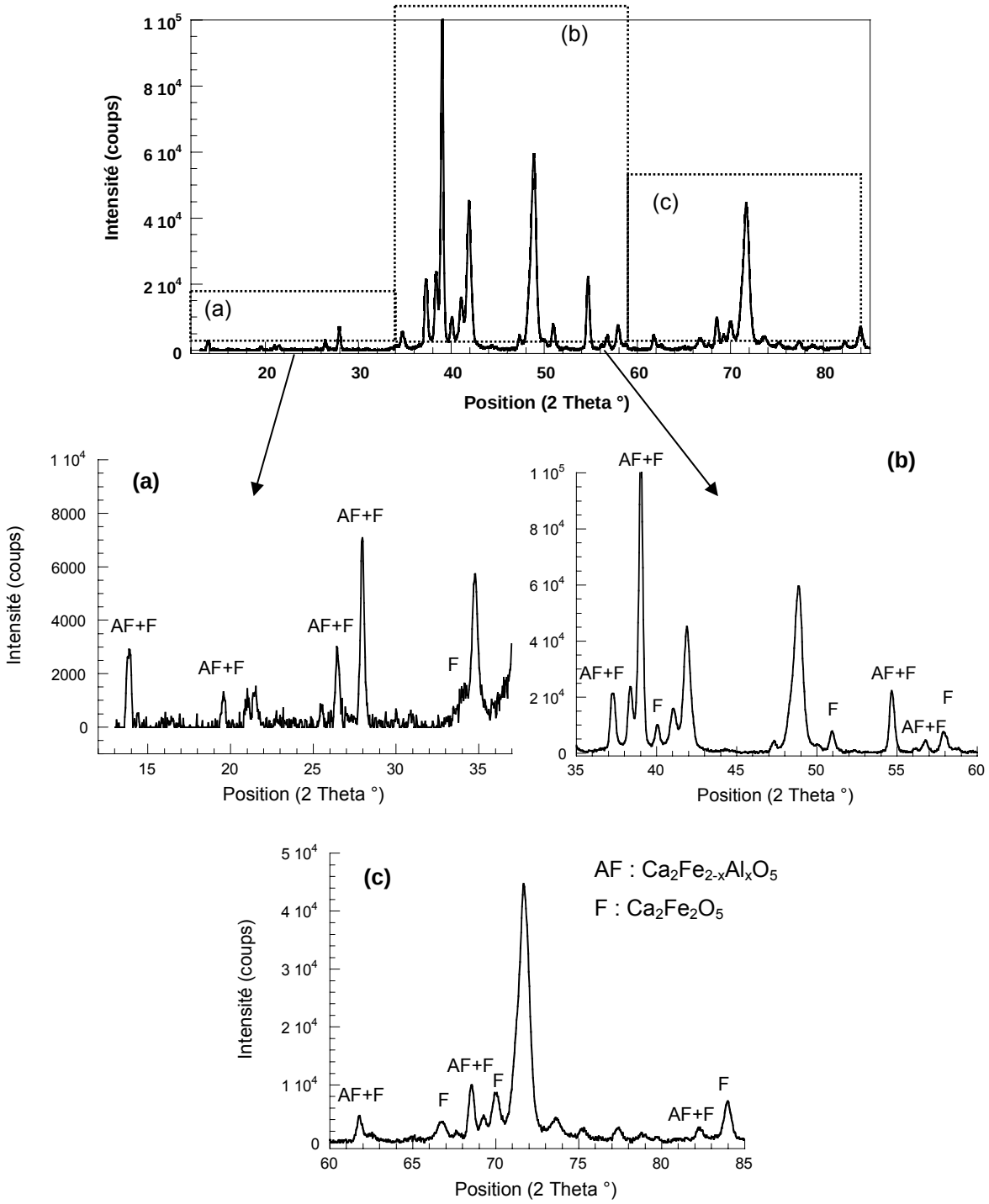



*Figure IV-32 : Diffractogramme enregistré à la surface d'un grain lixivié 130 jours en laboratoire à l'aide de la µ-DRX*

L'analyse par SIMPLISMA des spectres de µ-XRF (faisceau de 10 µm, 15 kV et temps de comptage de 1000 s) enregistrés en pointant le faisceau incident dans la zone altérée d'un grain lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete a permis d'extraire 4 spectres à partir des variables pures Ti, Si, Mn et S (Tableau IV-4).

On compare les spectres obtenus avec ceux extraits précédemment (selon la même démarche) pour le laitier LAC non altéré (Figure IV-33). Les spectres associés aux variables pures Ti et S, correspondent à la Brownmillerite dans le laitier LAC non altéré. La disparition de la raie de fluorescence K$\alpha$ de Al pour le spectre extrait à partir des analyses réalisées dans la zone altérée montre clairement que les atomes d'Al de la Brownmillerite sont mobiles. La phase riche en Ca et Fe de la zone altérée serait donc majoritairement la ferrite bicalcique (ou Sreboldoskite). Ce résultat est en accord avec le relargage de l'Al observé lors de la lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete.

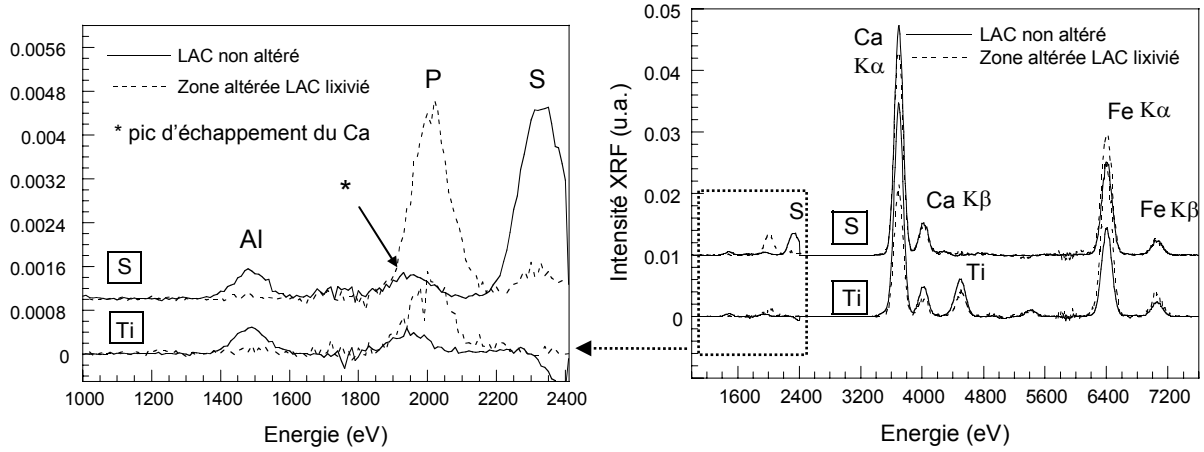



*Figure IV-33 : Spectres extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir des variables pures Ti et S, caractéristiques de la Brownmillerite (LAC non altéré et zone altérée d'un grain lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete)*

Les données concernant le relargage de l'Al lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre ne sont pas connues. C'est pourquoi, un diffractogramme RX a été enregistré en pointant le faisceau RX focalisé dans la zone altérée d'un grain vieilli en lysimètre (µ-DRX, section polie d'un grain) (Figure IV-34). La zone analysée est riche en Calcite et semble contenir également une phase riche en Al : AlO(OH), qui contrôlerait alors le relargage de l'Al.

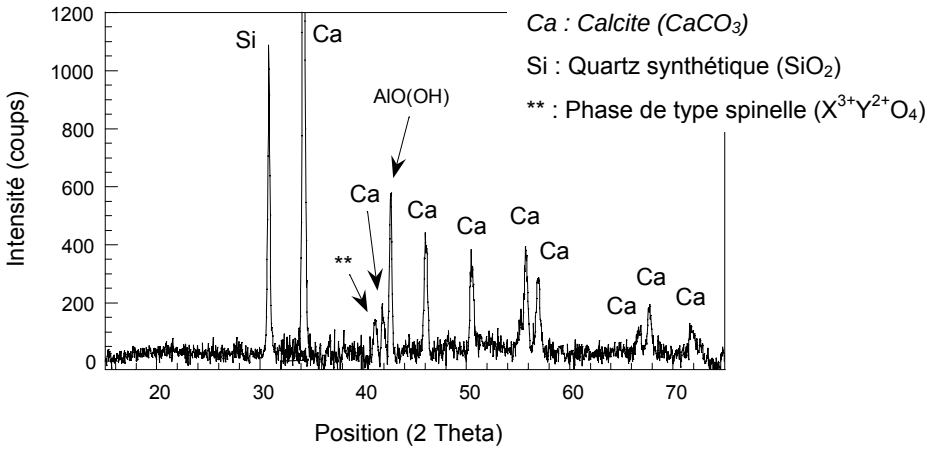



*Figure IV-34 : Diffractogramme enregistré par µ-DRX : zone altérée d'un grain vieilli en lysimètre*

*Remarque* : Les raies de diffraction RX des µ-diffractogrammes sont difficiles à identifier rigoureusement. En effet, il s'agit d'une diffraction sur solide : tous les plans de diffraction des phases ne sont pas représentés (comme c'est le cas lors de la DRX sur poudre) et ils peuvent présenter des orientations préférentielles. Les rapports des intensités des raies de DRX d'une phase peuvent donc ne pas être respectés. La présence de AlO(OH) comme phase secondaire dans la zone altérée reste alors une hypothèse.

### *4.1.2 Evolution du rapport atomique Ca/Fe*

Le Tableau IV-11 présente les caractéristiques des spectres extraits par SIMPLISMA de la Figure IV-33. On rappelle que les « variables pures Ti et S » permettent d'extraire les spectres caractéristiques de la Brownmillerite.

Le rapport des intensités normalisées des raies de fluorescence K$\alpha$ du Ca et du Fe diminue (par rapport aux spectres extraits précédemment pour le laitier LAC non altéré). Ce résultat traduit une baisse du rapport atomique Ca/Fe de la Brownmillerite lors de la lixiviation dynamique en laboratoire.

On peut donc poser l'hypothèse que la Brownmillerite « perd » préférentiellement ses atomes de Ca (décalcification) ou que cette phase se dissout au profit d'une ferrite de calcium plus stable et présentant un rapport Ca/Fe plus faible.

*Tableau IV-11 : Caractéristiques des spectres extraits par SIMPLISMA à partir des variables pures Ti et S (caractéristiques de la Brownmillerite)*

| | Spectre extrait à partir de la variable pure « Ti » | | Spectre extrait à partir de la variable pure « S » | |
|---|---|---|---|---|
| | Contribution moyenne | Rapport des intensités normalisées (Ca/Fe)* | Contribution moyenne | Rapport des intensités normalisées (Ca/Fe)* |
| Laitier LAC non altéré | $3.6 \times 10^4$ | 2.41 | $1.8 \times 10^4$ | 2.47 |
| Zone altérée de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete | $4.3 \times 10^4$ | 0.86 | $4.9 \times 10^4$ | 1.7 |

** Raies K$\alpha$*

*Remarque* :

Il a été montré que les minéraux formés lors de l'hydratation de la Brownmillerite (comme constituant du ciment Portland), sont similaires à ceux formés lors de l'hydratation de l'aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_5$) dans des conditions comparables (109,134). Les premiers minéraux formés sont les phases peu ordonnées appelées AFm et AFt (($Al_2O_3$)($Fe_2O_3$)-mono ou –tri). Ces phases se transforment ensuite progressivement en Hydrogrenat (($CaO)_3(Al_2O_3)(H_2O)_6$). Les travaux récents de Rose et al. (135) ont montré (par spectroscopie EXAFS au seuil K du Fe) qu'après hydratation de la Brownmillerite, le Fe n'était pas associé aux AFm mais plutôt à une phase amorphe FeO(OH). La présence de FeO(OH) amorphe ne peut donc pas être écartée car cette phase est difficilement

identifiable par les techniques de laboratoire que nous avons utilisées (DRX, µ-DRX, µ-XRF ou MEB-EDS).

### 4.2 Comportement des impuretés présent en traces dans la Brownmillerite.

Dans les laitiers LAC, la phase porteuse du Ti et du S est la Brownmillerite. Ces éléments sont présents comme impuretés dans le réseau cristallin de leur phase porteuse. La carte de répartition du S (Figure IV-35) indique que cet élément est peu présent dans la zone altérée, ce qui est cohérent avec sa forte mobilité lors de la lixiviation dynamique en laboratoire (voir chapitre III). De plus, le spectre de la Figure IV-33, extrait par SIMPLSIMA à partir de la variable pure S présente une raie de fluorescence K$\alpha$ du S de très faible intensité.

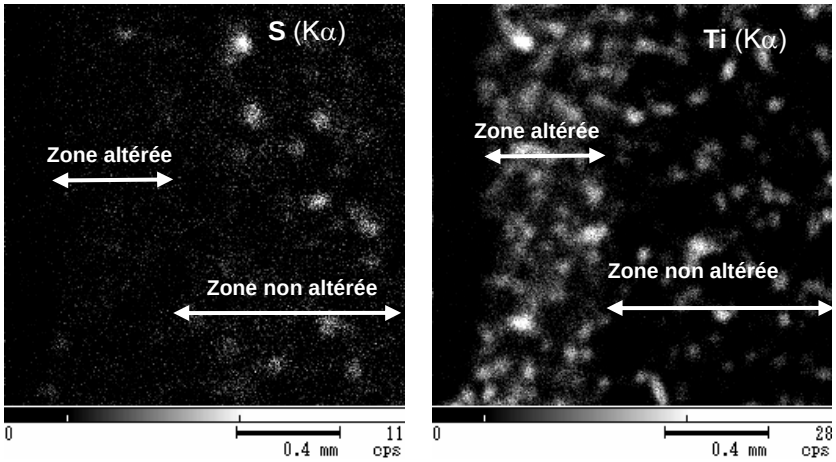



*Figure IV-35 : Cartographies élémentaires de répartition du S et du Ti dans une section d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en laboratoire (même région que pour la Figure IV-20)*

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette mobilité :

- La Brownmillerite « perd » préférentiellement ses atomes de S, créant ainsi des lacunes dans sa structure.
- L'insertion localisée d'atomes de S dans la structure de la Brownmillerite (nous avons identifié la présence d'amas d'atomes de S, voir partie A de ce chapitre) crée localement une phase présentant des caractéristiques différentes, moins stable lors de la lixiviation. Cette phase serait donc dissoute lors de la lixiviation des laitiers LAC impliquant le relargage du S.

Aucune phase secondaire susceptible de contrôler le relargage du S n'a été détectée dans les zones altérées de nos échantillons (provenant du CTG-Leachcrete et du lysimètre) (Tableau IV-7).

Roadcap et al (99) présentent des résultats différents. Ils ont montré que l'altération de laitiers LAC remplissant une fosse dans un site de stockage de déchets industriels (USA, région de Chicago), conduit à la formation de Mackinawite (FeS) et d'Hauerite ($MnS_2$). Cependant cette différence n'est

pas surprenante car la formation de ces phases est fortement dépendante des conditions redox locales (qui sont différentes dans la fosse de stockage, le lysimètre ou le CTG-Leachcrete).

La zone altérée est enrichie en Ti (Figure IV-21, Figure IV-35). On rappelle que cet enrichissement est relatif, il n'y a pas accumulation de Ti dans la zone altérée. On peut donc penser que les atomes de Ti restent associés à la phase $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ (Figure IV-33). Ce résultat est en accord avec le faible relargage du Ti lors des tests de lixiviation (voir chapitre III).

Nous avons vu que le P était peu relargué et que cet élément était retenu dans la zone altérée des grains de laitier lixiviés 130 jours en laboratoire (Figure IV-27 et Figure IV-21). Les spectres extraits par SIMPLISMA correspondants à la phase $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ (avec Ti et S comme variables pures, Figure IV-33), présentent un pic caractéristique de la raie de fluorescence K$\alpha$ du P. On peut donc supposer que le P est retenu dans la zone altérée des grains de laitier LAC lixiviés en laboratoire, par une association avec la phase $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$, qui présente après lixiviation, des lacunes dans sa structure (à cause de la mobilité préférentielle de certains de ses éléments).

## 5. Comportement à la lixiviation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O

### 5.1 Comportement du Mg

Les résultats de la DRX (Tableau IV-7) indiquent que la Brucite ($Mg(OH)_2$) précipite comme phase secondaire dans la zone altérée du grain lixivié en laboratoire. Ce résultat suggère que, lors de la lixiviation, les atomes de Mg, initialement présents dans la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O, sont mis en solution avant d'être piégés à nouveau lors de la précipitation de la Brucite.

De plus, les raies de DRX de cette solution solide se déplacent vers les grands angles lors de la lixiviation et se rapprochent ainsi des raies de DRX de la Wustite (FeO), un de ses pôles purs (Figure IV-36). Nous avons montré que le décalage initial des raies de DRX de cette solution solide par rapport à celles de la Wustite était induit par la présence des atomes de Mg et de Ca (voir partie A de ce chapitre). Ainsi, le déplacement des raies de DRX vers celles caractéristiques de la Wustite traduit l'évolution de la solution solide vers deux de ses pôles purs, FeO et MnO.

Le spectre extrait par l'analyse SIMPLISMA à partir de la variable pure Mn (spectre correspondant à la solution solide, voir Tableau IV-4) confirme ce résultat (Figure IV-37). En effet, la raie de fluorescence K$\alpha$ du Mg disparaît du spectre extrait caractéristique de la zone altérée, ce qui indique que Mg n'est plus associé à la solution solide.

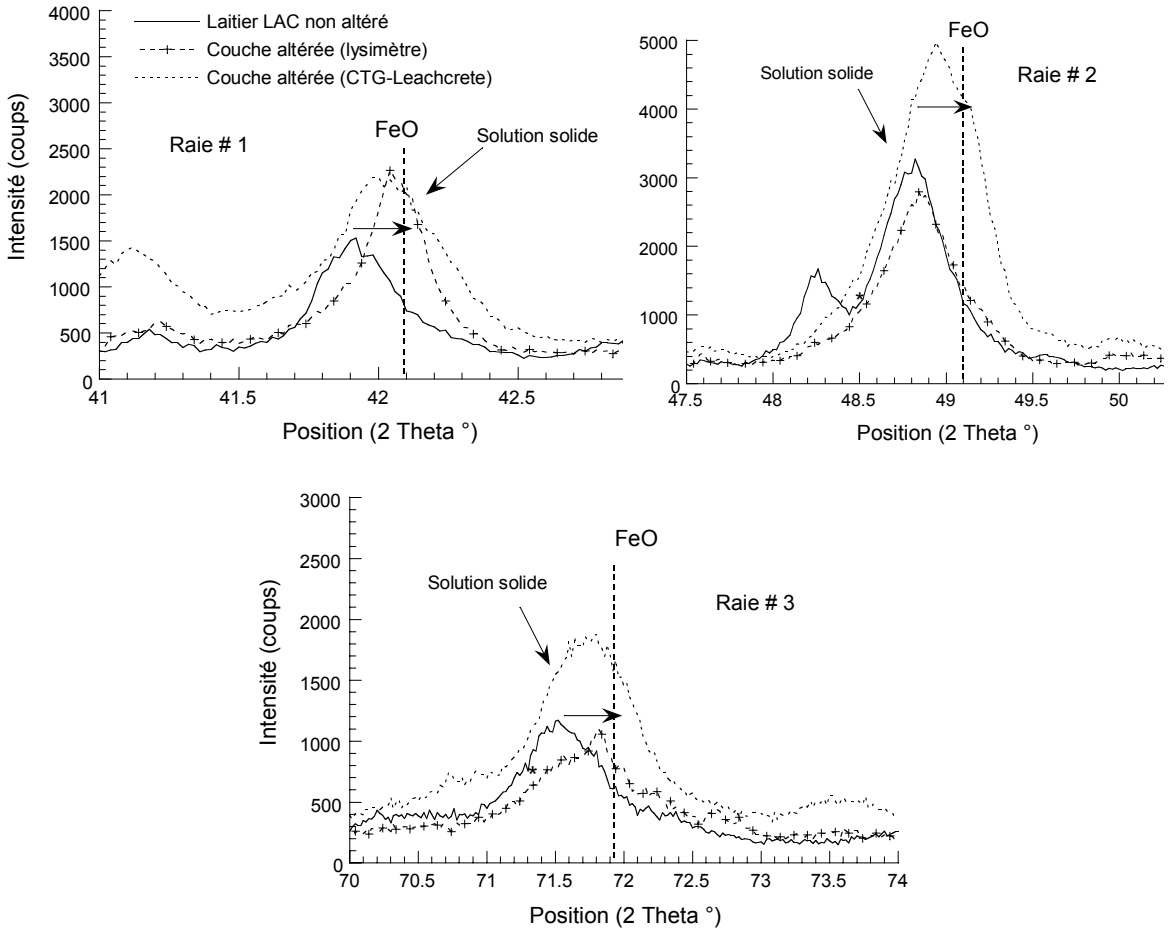



*Figure IV-36 : Comparaison des positions et des intensités des 3 principales raies caractéristiques de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O*

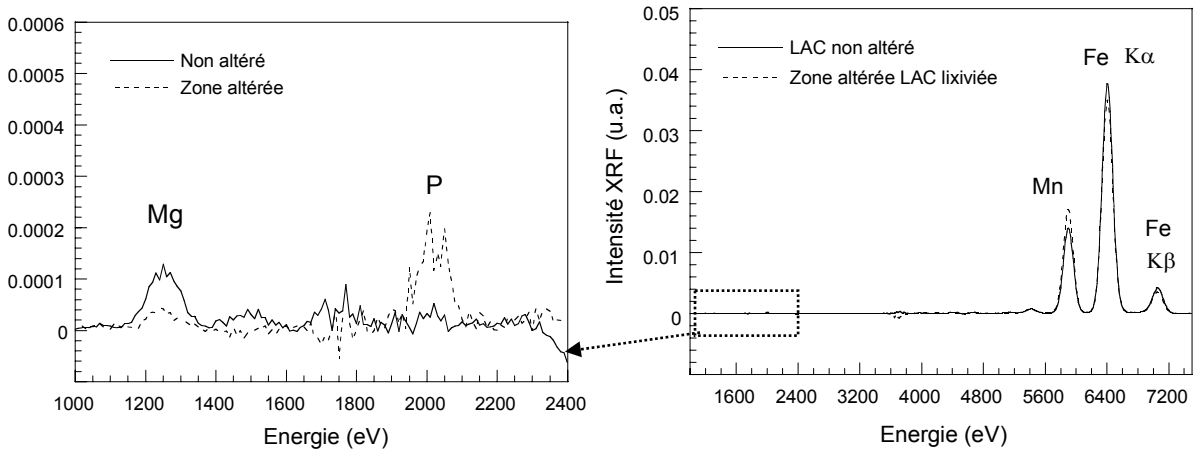



*Figure IV-37 : Spectres extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir de la variable pure Mn, caractéristiques de la solution solide (Fe, Mn, Mg)O (LAC non altéré et zone altérée d'un grain lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete)*

### 5.2 Oxydation et réarrangement de la solution solide (Fe, Mn)O

La DRX a montré que la solution solide reste très présente dans la zone altérée (Tableau IV-7). Cependant, nous venons de montrer que sa chimie évolue lors de la lixiviation des laitiers LAC en laboratoire et en lysimètre. Dans la zone altérée, la solution solide est principalement composée des oxydes de Fe et de Mn : (Fe, Mn)O.

La DRX a également montré la formation d'une phase de type spinelle ($X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$) dans les zones altérées des grains lixiviés en laboratoire et vieillis en lysimètre (Tableau IV-7).

La Wustite, non stoechiométrique ($Fe_{1-x}O$) (voir partie A de ce chapitre), est connue pour subir une réaction de dismutation à des températures inférieures à 575°C (136,137), selon la réaction suivante :

$$4\ Fe_{1-x}O \rightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_3O_4 \text{ (Magnétite)}$$

Broussard et al. (137) ont étudié les mécanismes de dismutation de la Wustite dans un flux de nitrogène à 400°C et ils précisent que cette réaction se déroule en deux étapes :

(1) La première étape ne correspond pas strictement parlant à une réaction de dismutation, il s'agit plutôt d'un réarrangement des cations $Fe^{3+}$. De la Magnétite ($Fe_3O_4$) se forme à partir des cations $Fe^{3+}$ présents initialement dans la Wustite $Fe_{1-x}O$. La teneur initiale de $Fe^{3+}$ dans la Wustite est directement liée au nombre de lacunes cationiques (138). La Wustite restante est alors enrichie en Fe et se rapproche de sa composition stoechiométrique $Fe_{1.0}O$. Cette phase ne se dismute pas tant que des cations $Fe^{3+}$ restent présents et peuvent former la Magnétite. C'est pourquoi, le Fe métal ($\alpha$-Fe) n'est pas formé lors de cette étape (Figure IV-38 et Figure IV-39).

(2) Durant la seconde étape, la réaction de dismutation, proprement parlant, a lieu. La Wustite, enrichie en Fe, $Fe_{1.0}O$, formée lors de la première étape, se décompose selon la réaction de dismutation et fournit alors les ions $Fe^{3+}$ nécessaire à la formation de la Magnétite. Du Fe métal, $\alpha$-Fe, se forme également. La quantité de Magnétite formée croit continuellement ainsi que celle de $\alpha$-Fe, alors que celle de la Wustite $Fe_{1.0}O$ décroît (Figure IV-39).

La réaction de dismutation conduit à une stabilisation des ions $Fe^{3+}$. En effet, de part leur rayon ionique, les ions $Fe^{3+}$ sont instables dans la Wustite. Dans ce minéral, les sites octaédriques présentent un rayon de 0.092 nm, proche du rayon ionique de $Fe^{2+}$ et $Mn^{2+}$ (respectivement 0.092 et 0.097 nm) mais supérieur à celui des ions $Fe^{3+}$ (0.079 nm) (139). Cette instabilité explique le réarrangement des cations $Fe^{3+}$ qui conduit à la formation d'une phase de type spinelle, dans laquelle les ions $Fe^{3+}$ sont plus stables.

**Table IV:** Rearrangement of Cations in Early Stages of Disproportionation

| Original wustite | | Magnetite | | "Stoichiometric" wustite |
|---|---|---|---|---|
| $FeO_{1.14}$ [a] | | $Fe_3O_4$ | | $FeO_{1.0}$ [b] |
| 32 $O^{-2}$, 20 $Fe^{2+}$, 8 $Fe^{3+}$ | → | 16 $O^{-2}$, 4 $Fe^{2+}$, 8 $Fe^{3+}$ | + | 16 $O^{2-}$, 16 $Fe^{2+}$ |

[a] "Two-line" Mössbauer pattern representing $FeO_x$ containing both $Fe^{3+}$ and $Fe^{2+}$ cations. [b] "One-line" Mössbauer pattern representing $FeO_{1.0}$ containing only or mostly $Fe^{2+}$ cations.

*Figure IV-38 : Réarrangement des cations lors de la première étape de la réaction de dismutation de la Wustite, d'après (137)*

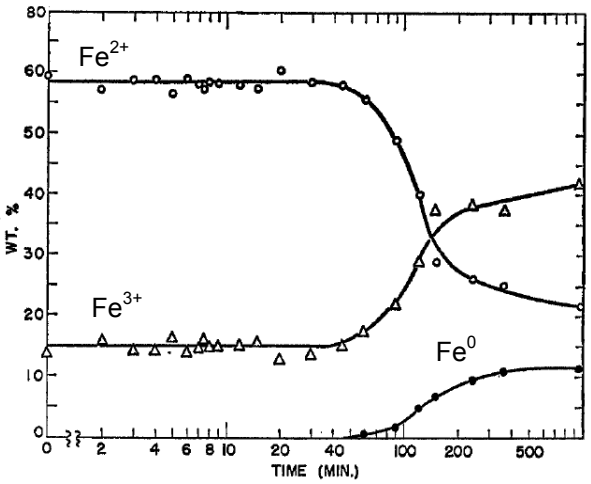



Figure 4. Chemical analyses of disproportionated samples: ○, wt % $Fe^{2+}$; △, wt % $Fe^{3+}$; ●, wt % $Fe^{0}$.

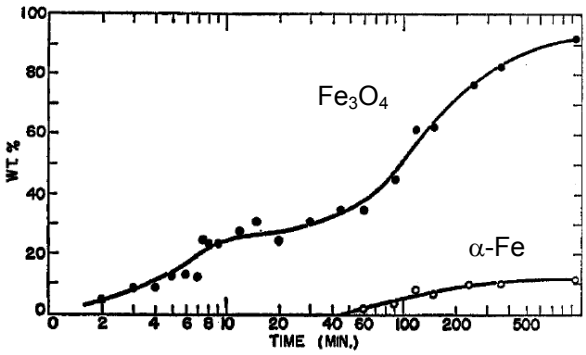



Figure 2. Mössbauer analyses of disproportionated samples: ●, wt % $Fe_3O_4$; ○, wt % α-Fe.

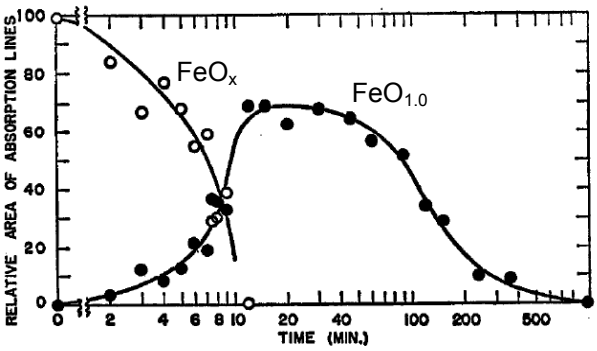



Figure 3. Effect of disproportionation time on wustite spectra: ○, $FeO_x$; ●, $FeO_{1.0}$.

*Figure IV-39 : Variations massiques (wt %) des produits et des réactifs mis en jeu lors de la dismutation de la Wustite non stoechiométrique ($FeO_x$), d'après (137)*

Sano et al. (138) ont étudié l'effet de l'insertion d'ions $Mn^{2+}$ dans la structure de la Wustite sur sa réaction de dismutation. Celle-ci se traduit par la formation progressive d'une phase de type spinelle proche de la magnétite. Aucun oxyde de Mn (MnO, $Mn_3O_4$, $Mn_2O_3$ ou MnO2), ni Fe métallique n'est formé. Ils précisent que l'insertion d'atomes de Mn stabilise la Wustite : la réaction de dismutation est ralentie et la quantité de Magnétite formée est donc plus faible car :

- Le nombre de lacunes $\delta$ de $(Mn_xFe_{1-x})_{1-\delta}O$ diminuent lorsque la teneur en ions $Mn^{2+}$ dans la Wustite augmente, et donc le nombre d'ions $Fe^{3+}$ diminuent également.
- Le rayon ionique de $Mn^{2+}$ est légèrement plus élevé que celui de $Fe^{2+}$ et donc la force de répulsion des anions devient plus faible lorsque la teneur en $Mn^{2+}$ augmente.

On peut donc poser l'hypothèse que la formation de la phase de type spinelle est issue de la réaction de dismutation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O, proche de la Wustite.

Lors des essais de lixiviation, les conditions de pH et de Eh (milieu plutôt oxydant) (voir chapitre II) favorisent l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et par suite la formation de la phase de type spinelle. Une couche de couleur rouille, caractéristique du Fe(III) est en effet visible « à l'œil nu » à la surface des grains de laitier LAC lixiviés en CTG-Leachcrete et traduit bien cette oxydation du Fe. Murphy et al. (8) ont étudié l'oxydation de laitiers LAC dans un flux d'air à 900 °C. Ils ont également observé l'apparition d'une phase de type spinelle (Magnétite) issue de l'oxydation du Fe(II) de la Wustite et la Magnesiowustite.

Enfin, Roadcap et al (99) ont étudié l'altération de laitiers LAC remplissant une fosse dans un site de stockage de déchets industriels (USA, région de Chicago) et mentionnent également la présence de phases de type spinelle (Magnétite ($Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}O_4$), Hausmannite ($Mn^{3+}{}_2Mn^{2+}O_4$) et Magnesioferrite ($Fe^{3+}{}_2Mg^{2+}O_4$)), traduisant l'oxydation du Fe et du Mn.

Des spectres XANES au seuil K du Mn et au seuil K Fe ont été enregistrés (ligne X 11.B, NSLS, Brookhaven, USA) pour les échantillons suivants (Figure IV-40) :

- laitier LAC non altéré
- couches altérées des grains de laitier LAC lixiviés en laboratoire et en lysimètre (séparées mécaniquement du cœur non altéré des grains)

Pour ces deux seuils, la position en énergie de la rampe d'absorption et de la raie blanche renseigne sur le degré d'oxydation de l'élément cible. Celles-ci se déplacent vers les hautes énergies avec l'oxydation :

- dans la cas du Mn, le décalage en énergie de la raie blanche est d'environ 4 eV lors de l'oxydation du Mn(II) en Mn(III) et d'environ 3 eV lors de l'oxydation du Mn(III) en Mn(IV) (140).

- dans le cas du Fe, le décalage est compris entre 2 et 4 eV lorsque le degré d'oxydation varie de une unité (71).

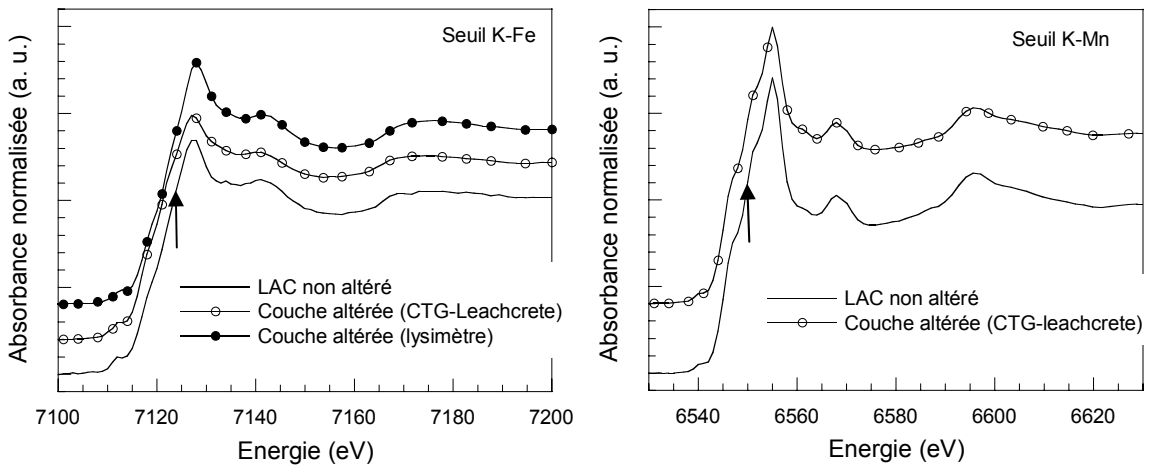



*Figure IV-40 : Spectres XANES au seuil K du Fe et K du Mn des différents échantillons de laitiers LAC*

L'objectif de ces analyses est d'identifier une éventuelle oxydation de ces éléments. Cependant, lorsque l'on compare la position en énergie des raies blanches des différents spectres enregistrés au seuil K du Fe ou du Mn, on n'observe pas de variations significatives. La spectroscopie XANES ne met donc pas en évidence une oxydation majeure du Fe, ni du Mn.

Cependant, de faibles variations des degrés d'oxydation du Fe et du Mn peuvent être « noyées » par cette analyse globale (XANES). La spectroscopie µ-XANES, utilisant un faisceau incident focalisé, est plus sensible aux variations mineures et serait donc mieux adaptée. Cependant, l'accès aux lignes de lumières des synchrotrons étant limité, nous n'avons pas pu enregistrer des spectres de µ-XANES au seuil K du Fe et du Mn lors de cette thèse.

*Remarque* : De même, le spectre XANES au seuil K du Mn de l'échantillon correspondant à la couche altérée de grains vieillis en lysimètre n'a pas pu être enregistré par manque de temps de faisceau.

## 6. Synthèse

### 6.1 Lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete

La Figure IV-41 propose un bilan des résultats concernant l'évolution cristallochimique d'un grain de laitier LAC **lixivié en laboratoire** (CTG-Leachcrete). Les équations suivantes traduisent l'altération des principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC. Il faut bien noter qu'il s'agit de réactions schématiques et non pas de réactions strictement équilibrées d'un point de vue stoechiométrique :

(Phase présente dans le cœur du grain non altéré)$_s$ →

(Phases présentes dans la zone altérée)$_s$ + (éléments relarguées)$_{aq}$

Avec

- $(X)_s$ : phase solide
- $(Y)_{aq}$ : élément en solution dans l'éluat

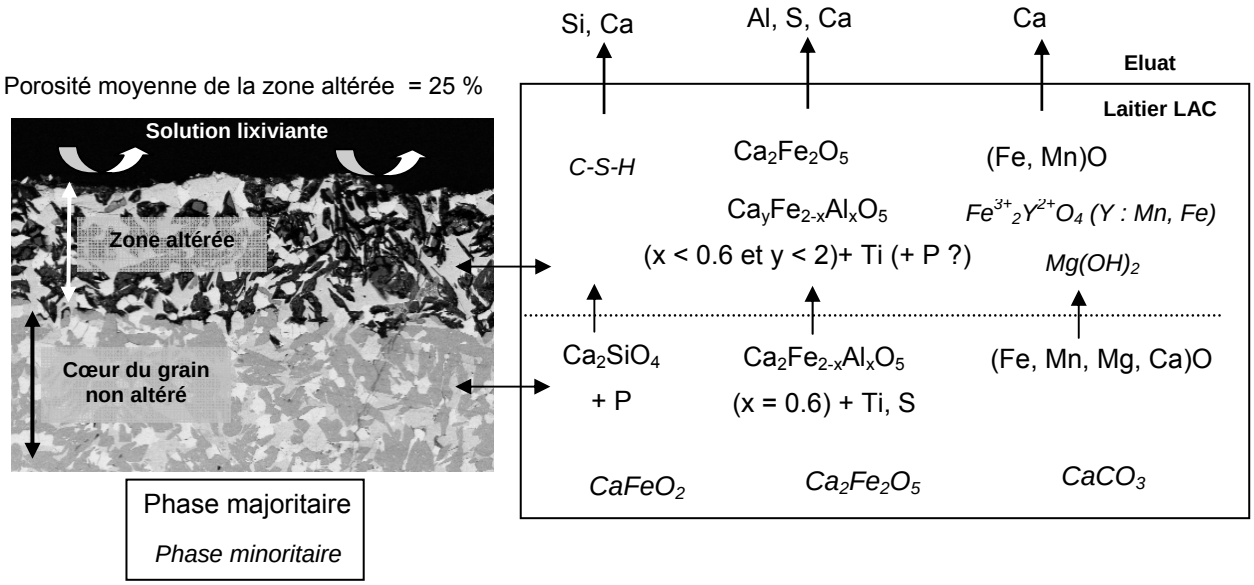



*Figure IV-41 : Bilan des résultats concernant l'évolution cristallochimique des laitiers LAC lors de la lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete*

La Larnite est la phase la moins stable au cours de la lixiviation des laitiers LAC. Elle disparaît dans les zones altérées au profit des produits de son hydratation (C-S-H). La dissolution de cette phase est à l'origine du relargage du Ca et du Si. Le P, initialement présent dans cette phase, est mis en solution puis semble ensuite piégé par la Brownmillerite.

$$(Ca_2SiO_4 + P)_s \rightarrow (C\text{-}S\text{-}H)_s + (Ca,Si)_{aq} + (P \text{ associé à } (Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5)_s \text{ ?})$$

Les fortes teneurs en $Ca^{2+}$ des éluats s'expliquent également par la dissolution de la Calcite et de la phase $CaFeO_2$, assimilée à la « chaux ».

$$(CaCO_3)s + (CaFeO_2 \text{ « chaux »})_s \rightarrow (Ca)_{aq}$$

La Brownmillerite subit une dissolution incongruente au cours de la lixiviation. Dans les zones altérées, elle disparaît progressivement au profit d'une ferrite bicalcique appauvrie en Al, $Ca_yFe_{2-x}Al_xO_5$ (avec y < 2 et x < 0.6) qui voit également son rapport atomique Ca/Fe diminuer. De plus, alors que le Ti reste associé à sa phase porteuse, le S est au contraire fortement mobile.

$$(Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5 + Ti, S, x = 0.6)_s \rightarrow (Ca_yFe_{2-x}Al_xO_5\ (y < 2 \text{ et } x < 0.6) + Ti + P)_s + (Al, S, Ca)_{aq}$$

Enfin, la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O subit également une dissolution incongruente. Elle se deplace vers deux de ses pôles purs, FeO et MnO. Le Mg, mis en solution est ensuite piégé lors de la précipitation de la Brucite ($Mg(OH)_2$). Cette phase secondaire contrôle ainsi le relargage du Mg.

On observe également une oxydation et un réarrangement de la solution solide (Fe, Mn)O (réaction de dismutation) qui conduit à la formation d'une phase de type spinelle, proche de la spinelle.

$$((Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+})O)_s \rightarrow ((Fe^{2+}, Mn^{2+})O)_s + (Fe^{3+}{}_2Y^{2+}O_4, \text{ spinelle riche en Fe, Mn})_s + (Mg(OH)_2)_s + (Ca)_{aq}$$

### 6.2 Altération en lysimètre

La Figure IV-42 propose un bilan de l'évolution cristallochimique d'un grain de laitier LAC **lixivié en lysimètre.**

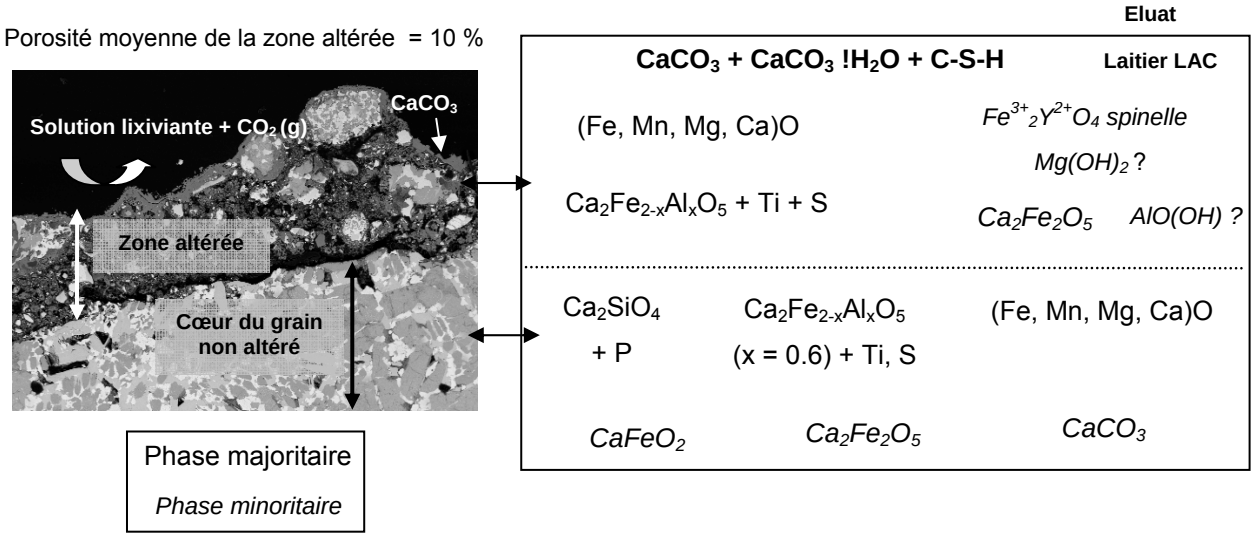



*Figure IV-42 : Bilan des résultats concernant l'évolution cristallochimique des laitiers LAC lors de l'altération en lysimètre*

La principale caractéristique de l'altération en lysimètre est une forte réaction de carbonatation liée à la diffusion du $CO_2$ atmosphérique. Celle-ci se traduit par la précipitation d'une couche de Calcite ($CaCO_3$) et de Monohydrocalcite ($CaCO_3$, $H_2O$) à la surface des grains de laitier LAC.

La carbonatation de la phase $CaFeO_2$, assimilée à la chaux, intervient très rapidement suivie de l'hydratation et de la carbonatation de la Larnite.

$$(Ca_2SiO_4 + P)_s \rightarrow (C\text{-}S\text{-}H)_s + (SiO_2)_s + (CaCO_3)_s + (CaCO_3, H_2O)_s$$

Une gangue riche en Calcite et en C-S-H forme ainsi la couche altérée dans laquelle des fragments de laitier LAC, plus ou moins altérés, semblent emprisonnés. Contrairement à la zone altérée des grains lixiviés en laboratoire, celle-ci n'est pas uniforme. Il est donc plus difficile d'évaluer précisément le comportement des différentes phases et notamment des éléments présents dans leur structure en tant qu'impuretés comme P, S et Ti. De plus, peu de données sur le relargage des éléments sont disponibles.

On peut cependant supposer que la Brownmillerite et la solution solide présentent le même comportement que lors de la lixiviation en laboratoire. En effet dans la zone altérée, la quantité de ferrite bicalcique augmente au dépend de celle de Brownmillerite et une phase de type spinelle est également détectée.

La présence de Brucite est seulement suspectée du fait des fortes teneurs en Calcite qui masquent la présence des phases mineures.

Enfin, il est possible que l'Al soit retenu dans la zone altérée sous forme de AlO(OH), alors que cet élément est relativement mobile lors de la lixiviation en laboratoire.

Ce chapitre apporte des réponses sur le comportement à la lixiviation en laboratoire et en lysimètre des grains de laitiers LAC à l'échelle minérale et à l'échelle d'un grain élémentaire (échelle centimétrique). Le point important est que, excepté la réaction de carbonatation, le schéma d'évolution des phases minéralogiques lors de l'altération en lysimètre est similaire à celui observé en laboratoire.

# CHAPITRE V

# EVOLUTION DE LA SPECIATION DU CHROME ET DU VANADIUM AVEC LA LIXIVIATION

# CHAPITRE V. EVOLUTION DE LA SPECIATION DU CHROME ET DU VANADIUM AVEC LA LIXIVIATION

## INTRODUCTION

Les chapitres précédents étaient consacrés à l'étude des mécanismes d'altération des principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC. En effet, avant de pouvoir aborder le comportement des éléments traces, il est indispensable de caractériser précisément l'évolution cristallochimique de leurs phases porteuses potentielles.

A l'issu des résultats précédents, nous pouvons nous intéresser plus particulièrement à la spéciation et au comportement des deux éléments cibles de cette thèse, présents en traces dans les laitiers LAC : le chrome (Cr, 2400 mg/kg) et le vanadium (V, 690 mg/kg). L'objectif de ce chapitre est d'identifier les mécanismes de rétention/relargage de ces éléments à l'échelle moléculaire et d'apporter des réponses aux questions suivantes :

- Pourquoi et comment le V est-il relargué ?
- Comment le Cr est-il retenu dans les laitiers LAC ?

Afin d'identifier les mécanismes qui contrôlent le comportement du Cr et du V, notre étude se concentre sur la spéciation de ces deux éléments : c'est-à-dire la nature de leur(s) phase(s) porteuse(s), leur degré d'oxydation et leur environnement atomique au sein des laitiers LAC, avant et après lixiviation. Notre attention se porte plus particulièrement sur l'évolution éventuelle de leur spéciation avec la lixiviation.

Ce chapitre se compose de deux parties : la première partie présente l'ensemble des résultats concernant la spéciation du Cr et la deuxième partie est consacrée à la spéciation du V. Une breve synthèse bibliographique apporte en début de chaque partie des informations sur la spéciation dans l'environnement de ces deux éléments et sur leur toxicité.

# A. SPECIATION DU CHROME DANS LES LAITIERS LAC AU COURS DE LA LIXIVIATION

Les résultats présentés dans cette partie sont synthétisés dans un article intitulé : *Evolution of chromium speciation within steel slag during leaching experiment : a bulk and micro X-ray spectroscopic study*, en cours de soumission. Cet article est disponible en intégralité dans l'annexe 2.2.

## 1. Synthèse bibliographique : spéciation et toxicité du chrome

### 1.1 Spéciation du chrome dans l'environnement

#### *1.1.1 Sources*

Le chrome (Cr, Z = 24, M = 51.996 g/mol) peut théoriquement être présent sous plusieurs états d'oxydation, de -2 à +6, mais seuls les composés trivalents ($Cr^{3+}$ noté Cr(III)) et hexavalents ($Cr^{6+}$ noté Cr(VI)) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives. Le Cr est naturellement présent dans tous les milieux naturels : air, eau et sol (Tableau V-1).

Dans les sols, le Cr issu des roches mères est principalement sous forme trivalente. Le Cr hexavalent est principalement introduit dans l'environnement par les activités industrielles. Les principales sources d'émission sont : l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon, les cimenteries, le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et des pigments…(141).

*Tableau V-1 : Teneurs en Cr de différents milieux*

| Echantillon | Concentration en Cr |
|---|---|
| Croûte terrestre (33) | 250 mg/kg |
| Sols finlandais (142) | 10-90 mg/kg |
| Sols américains (9,143) | 25-85 mg/kg |
| Sols canadiens (144) | 100-5000 mg/kg |
| Sédiments (144) | 0-31 000 mg/kg |
| Matériaux naturels de construction (42) | 20-331 mg/kg |
| Eau douce (144) | 0.1-117 µg/l |
| Eau de mer (144) | 0.2-50 µg/l |

En France, d'après le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001, la concentration en Cr totale ne doit pas dépasser 50 µg/L dans les eaux destinées à la consommation humaine. L'Union Européenne a

fixée la même valeur dans la directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998. La directive de qualité de l'eau de boisson de l'OMS (1996) donne également une valeur provisoire de 50 µg/L.

### *1.1.2 Données thermodynamiques*

Dans les systèmes naturels, la spéciation du Cr(III) et du Cr(VI) **en solution** est gouvernée par les équations décrites dans le Tableau V-2. Le diagramme Eh/pH du Cr en solution est présenté sur la Figure V-1. Ce diagramme permet de prévoir les espèces aqueuses majoritaires et les états thermodynamiquement stables du Cr en milieu naturel, pour différentes valeurs de pH et Eh.

En milieu aqueux naturel, les espèces de Cr(III) majoritaires sont $Cr^{3+}$ et $Cr(OH)^{2+}$ en milieu acide et $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$ (aq) et $Cr(OH)_4^-$ en milieu neutre et basique.

Les espèces de Cr(VI) majoritaires sont les anions $CrO_4^{2-}$ (chromates) en milieu neutre et basique et les anions $HCrO_4^-$ en milieu acide. Lorsque les teneurs en Cr(VI) augmentent (>$10^{-2}$ M), les ions $HCrO_4^-$ forment des ions dichromates ($Cr_2O_7^{2-}$) (145) (Figure V-2).

*Tableau V-2 : Réactions contrôlant la spéciation du Cr en solution dans les systèmes naturels*

| Réaction | Log K | |
|---|---|---|
| Référence | (145) | (146) |
| Cr(III) | | |
| $Cr^{3+} + H_2O = Cr(OH)^{2+} + H^+$ | -3.57 | |
| $Cr^{3+} + 2\ H_2O = Cr(OH)_2^+ + 2\ H^+$ | -9.84 | -9.62 |
| $Cr(OH)^{2+} + H_2O = Cr(OH)_2^+ + H^+$ | | -5.62 |
| $Cr^{3+} + 3\ H_2O = Cr(OH)_3^0 + 3\ H^+$ | -16.19 | |
| $Cr(OH)_2^+ + H_2O = Cr(OH)_{3(aq)} + H^+$ | | -7.13 |
| $Cr^{3+} + 4\ H_2O = Cr(OH)_4^- + 4\ H^+$ | | -27.65 |
| $2\ Cr^{3+} + 2\ H_2O = Cr_2(OH)_2^{4+} + 2\ H^+$ | 23.05 | |
| Cr(VI) | | |
| $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+$ | | -14.557 |
| $HCrO_4^- = CrO_4^{2-} + H^+$ | | -6.509 |

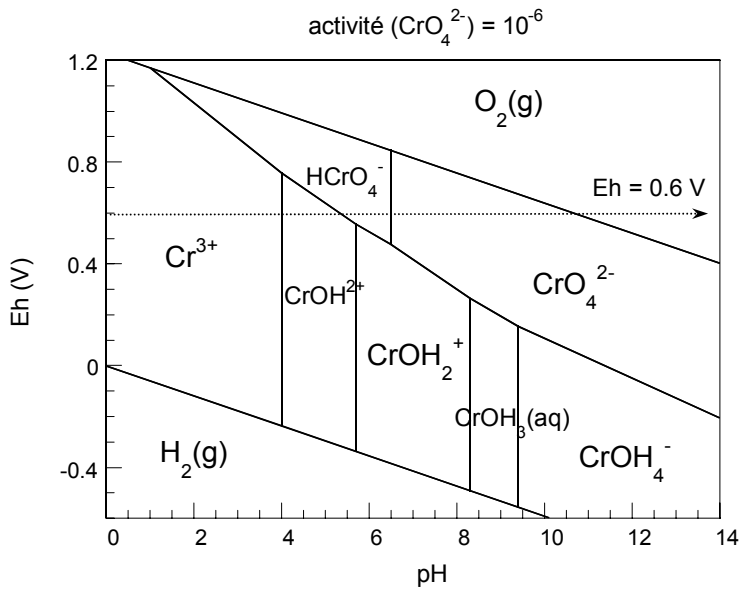



*Figure V-1 : Diagramme Eh/pH des espèces aqueuses du Cr, calculé avec le code CHESS (147) pour une activité totale en Cr de $10^{-6}$*

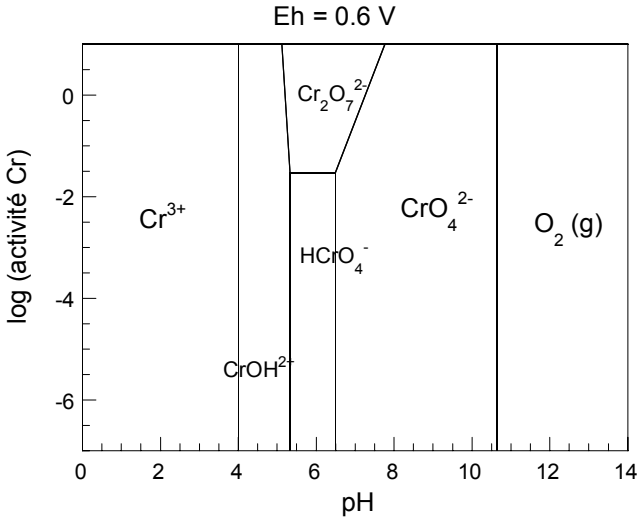



*Figure V-2 : Diagramme activité/pH des espèces aqueuses du Cr, calculé avec le code CHESS (147) en milieu oxydant (potentiel redox constant, Eh = 0.6 V)*

Ce sont principalement les réactions d'oxydoréduction, de précipitation/dissolution et de sorption/désorption qui contrôlent la spéciation du Cr (145). Les réactions d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) et de réduction du Cr(VI) en Cr(III) ont été étudiées avec attention depuis le milieu des années 1970.

### *1.1.3 Spéciation du chrome trivalent*

D'après les données thermodynamiques, le Cr(III) ne serait présent qu'en milieu réduit ou très acide. En milieu oxydant et basique (pH > 6-7), les conditions d'équilibre thermodynamique imposent la conversion quasi-complète du Cr(III) en Cr(VI) (Figure V-1). La présence de Cr(III), apparemment

stable, dans l'environnement (ex. des sols volcaniques) doit donc être attribuée à la cinétique très lente de cette conversion, même lorsque les conditions thermodynamiques sont favorables. Il a été montré que l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), en phase aqueuse, par l'oxygène dissout est tellement lente à température ambiante que le Cr(III) peut être considéré comme stable si l'oxygène est le seul élément oxydant (148). Ce résultat montre qu'il est primordial de considérer l'aspect cinétique des réactions contrôlant la spéciation du Cr.

Dans les sols naturels, le Cr(III) se trouve souvent en insertion dans des minéraux. Il peut par exemple se trouver dans le site octaédrique des argiles et autres phylosilicates. Dans les sols volcaniques, il a été montré que le Cr(III) se trouvait dans les olivines sous forme de Chromite (149). Ce minéral peu altéré résiste à la formation des sols (altération de la roche mère).

La solubilité du Cr(III) en milieu naturel est principalement contrôlée par une phase solide amorphe, $Cr(OH)_3(s)$ (stable à pH > 5) (145) (et éventuellement $(Cr, Fe)OH_3(s)$ (150)). La très faible solubilité de ce composé limite fortement les teneurs de Cr(III) en solution :

$$Cr^{3+} + 3\ H_2O \rightarrow Cr(OH)_3(s) + 3\ H^+ \quad \text{et log K = - 9.35 (145)}$$

$$Cr(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Cr(OH)_3\ (s) + H^+ \quad \text{et log K = 0.75 (146)}$$

Ainsi en milieu neutre et basique, le Cr(III) est très peu mobile.

Sous certaines conditions, le Cr(III) peut être oxydé en Cr(VI), ce qui peut avoir de graves conséquences environnementales (151,152).

Bartlett et al. (151) ont les premiers mentionné l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) dans de nombreux sols, (humides et aérés, pH > 5). Cette réaction s'explique par la présence dans les sols d'oxydes de manganèse, tels que la Birnessite ($\beta$-$MnO_2$). En milieux naturels, ces oxydes ($Mn^{4+}$) sont les seuls composés inorganiques capables d'oxyder le Cr(III) en Cr(VI) (145,153), car le potentiel standard du couple Cr(VI)/Cr(III) est élevé (Tableau V-3).

L'oxydation du Cr(III) par les oxydes de Mn peut être décrit par la réaction suivante :

$$Cr(OH)^{2+} + 1.5\ MnO_2 \rightarrow HCrO_4^- + 1.5\ Mn^{2+} \text{ (à pH 5)}$$

L'oxydation du Cr(III) dissout a lieu directement à la surface des oxydes de Mn. Le taux d'oxydation est contrôlé par la lente désorption du Cr(VI) anionique formé à la surface de $\delta$-$MnO_2$ (et donc par la surface disponible), par la précipitation de $Cr(OH)_3(s)$ qui limite les teneurs de Cr(III) disponible (152), ainsi que par le pH et la force ionique de la solution initiale. Le taux d'oxydation ralentit lorsque le pH et la concentration en Cr(III) dissout augmentent (154).

*Tableau V-3 : Potentiels standards de couples Redox à 25°C**

| Couple Redox | Potentiel standard $E_0$(V) |
|---|---|
| $MnO_4^-/MnO_2$ | +1.69 |
| $MnO_4^-/Mn^{2+}$ | +1.51 |
| $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | +1.50 |
| $HCrO_4^-/Cr^{3+}$ | +1.38 |
| $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ | +1.36 |
| $MnO_2/Mn^{2+}$ | +1.23 |
| $O_2/H_2O$ | +1.23 |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | +0.77 |
| $MnO_4^-/MnO_4^{2-}$ | +0.56 |
| $SO_4^{2-}/H_2SO_3$ | +0.16 |
| $H_3O^+/H_2$ | 0 |
| $Fe^{3+}/Fe^0$ | -0.04 |
| $CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$ | -0.11 |
| $Fe^{2+}/Fe^0(s)$ | -0.44 |
| $Cr^{3+}/Cr^0(s)$ | -0.74 |

*http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/77/Table_potentiel_standard.pdf

### *1.1.4 Spéciation du chrome hexavalent*

En conditions oxydantes, le Cr(VI) est la forme la plus stable. Il est généralement très mobile. Le Cr(VI) forme des espèces anioniques qui restent principalement dissoutes car elles ne sont pas retenues par les colloïdes chargés négativement présents dans les sols et il n'existe pas de précipité majeur qui contrôle sa solubilité (contrairement au Cr(III)). Il faut cependant mentionner la coprécipitation du Cr(VI) avec l'Al, en présence d'un excès d'Al en milieu acide (pH < 5) ou basique (pH > 8) (151) et le rôle des Hydrotalcites ($Mg_6Al_2(CO_3)_3(OH)_3.nH_2O$) dans la rétention du Cr(VI) dans certains milieux (mais qui reste rare, ex. dans les ciments (95)).

En milieu acide ou légèrement alcalin, les concentrations aqueuses de Cr(VI) sont principalement contrôlées par des réactions de sorption/désorption (145). En effet, le Cr(VI) peut être immobilisé par adsorption sur les hydroxydes de Fe et d'Al chargés positivement (145,153,155). L'adsorption du Cr(VI) augmente en milieu acide. Ces phases participent donc à l'immobilisation du Cr(VI) dans certaines conditions de pH et de concentrations.

Le Cr(VI) réagit rapidement avec de nombreux agents réducteurs car le potentiel standard du couple Cr(III)/Cr(VI) est élevé (Tableau V-3). Le Cr(VI) peut être réduit en Cr(III) par le $Fe^{2+}$ (156) et les sulfures ($S^{2-}$) (157). Cette réduction est très rapide, quasi-instantanée (148,158). Mais la plus forte réduction est liée à la présence de matière organique (MO) dans les sols ou dans les sédiments (159).

Cette réduction est contrôlée cinétiquement et dépend de la quantité et du type de la matière organique présente (151).

Le Fe(II) est couramment utilisé comme agent réducteur lors du traitement industriel d'effluents contaminés en Cr(VI) ou pour limiter la formation de Cr(VI) dans la pâte de ciment. La réduction du Cr(VI) par le Fe divalent aqueux (Fe(II)(aq)) peut être décrite par l'équation suivante (160,161) :

$$Cr(VI)\ (aq) + 3\ Fe(II)\ (aq) \rightarrow Cr(III)\ (aq) + 3\ Fe(III)\ (aq)$$

A pH > 4, cette réaction s'accompagne de la formation d'un précipité brun, très peu soluble, qui immobilise le Fe(III) et le Cr(III) (145).

$$xCr(III) + (1\text{-}x)Fe(III) + 3\ H_2O \rightarrow (Cr_xFe_{1\text{-}x})(OH)_3(s) + 3\ H^+ \text{ (avec x compris entre 0 et 1)}$$

L'oxydation du $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$ par le Cr(VI) dissout est plus rapide (161) que l'oxydation du $Fe^{2+}$ par l'oxygène dissout (162), même dans les milieux basiques et biens aérés. Ainsi, le $Fe^{2+}$ en solution issu de la dissolution de minéraux ($Fe(OH)_2$, FeS, $FeS_2$ …) peut réduire le Cr(VI).

Enfin, le Cr(VI) peut également être réduit par des espèces microbiennes présentes naturellement dans l'environnement (163,164).

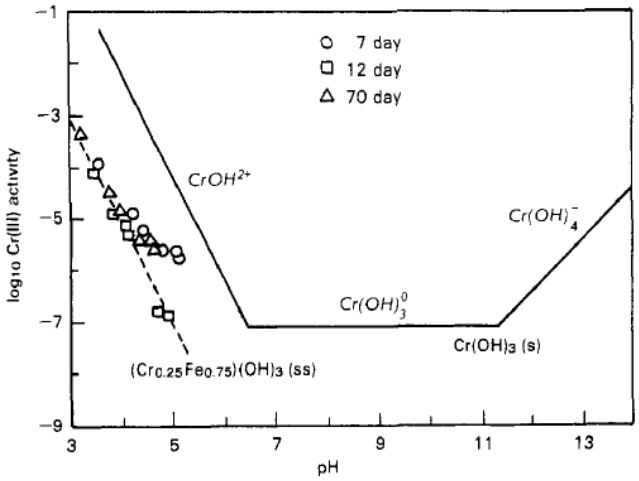



*Figure V-3 : Limite de solubilité de $Cr_xFe_{1\text{-}x}(OH)3$ (d'après (160))*

### 1.2 Toxicité du chrome

#### *1.2.1 Degré d'oxydation et toxicité*

La toxicité du Cr dépend de sa concentration totale ainsi que de son état d'oxydation. Il est donc essentiel de considérer ces deux paramètres afin d'évaluer correctement la toxicité du Cr.

A faible dose, le Cr(III) est un élément essentiel qui intervient dans le métabolisme du glucose, du cholestérol et des graisses des mammifères (165). Il ne devient toxique pour la faune et la flore qu'à teneur élevée. La faible toxicité du Cr(III) est liée à sa faible biodisponibilité : le Cr(III) est rarement dissout et il ne traverse pas facilement les membranes cellulaires.

Le Cr (VI), qui est mobile, est très toxique pour les plantes et les animaux. Une exposition au Cr(VI) induit des risques évidents sur la santé des hommes ainsi que des risques écologiques. La toxicité élevée du Cr(VI) est liée à son fort pouvoir oxydant (Tableau V-3). In vivo, le Cr(VI) dissout peut traverser les membranes cellulaires, puis oxyder les composés intracellulaires à l'intérieur de la cellule en se réduisant en Cr(III) (166) et provoquer des lésions de l'ADN (167,168). C'est pourquoi, le Cr(VI) est décrit comme un agent cancérigène.

### *1.2.2 Effets du Cr(VI) sur la santé humaine*

Chez l'homme, l'ingestion de fortes doses de Cr(VI) induit de nombreux effets systémiques : vertiges, sensation de soif, douleurs abdominales, diarrhées hémorragiques et dans les cas les plus sévères coma et mort. La dose létale de Cr(VI) par voie orale est estimée entre 50 et 70 mg Cr/kg de poids corporel.

Le Cr(VI) est également un agent cancérigène lorsqu'il est inhalé (163). Il favorise alors l'apparition de cancers des poumons, de la cavité nasale, du larynx et de l'estomac (169) (Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - INERIS).

Le contact cutané du Cr(VI) provoque des allergies. Par exemple, le Cr(VI) génère chez les maçons hypersensibles aux chromates des irritations de la peau et de l'eczéma, suite à la mise en solution du Cr(VI) lors du gâchage du ciment. Ce type d'allergie apparaît pour des teneurs en Cr(VI) comprises entre 1 et 4 mg/kg (170).

### *1.2.3 Toxicité du chrome pour les plantes et les animaux*

Le Cr (VI) est également très toxique pour les plantes et les animaux. Des études ont révélé des effets toxiques du Cr(VI) sur les organismes aquatiques (organismes marins (166), poissons rouges, guppies (23,171) …).

Des concentrations de Cr(VI) de seulement 0,5 mg/l en solution et 5 mg/kg dans les sols peuvent être toxiques pour les plantes (145). Le Cr(VI) nuit à la croissance des plantes et à leur développement (racines, tiges et feuilles) (144) ainsi qu'à leurs procédés physiologiques (ex. photosynthèse). Shanker et al. (144) propose une étude détaillée des procédés biologiques mis en jeu lors de l'assimilation, le transport et l'accumulation du Cr dans les plantes.

Il faut noter que le Cr(III) est également toxique pour la plupart des plantes lorsque sa concentration dépasse 100 µM/kg de masse sèche (144).

Seule la réduction du Cr(VI) en Cr(III) ou son immobilisation par adsorption peuvent permettre de réduire le risque lié à cet élément.

## 2. Spéciation du chrome dans les laitiers LAC non altérés

### 2.1 Degré d'oxydation du chrome

Une recherche bibliographique nous a révélé que le degré d'oxydation du Cr dans les laitiers LAC n'a pas été à ce jour clairement identifié. Certaines études ont suggéré la présence de Cr(III) dans les laitiers LAC non altérés (38,110), sans toutefois valider cette hypothèse par des analyses expérimentales. Or, il est très important d'identifier précisément le degré d'oxydation du Cr, car le Cr(III) et le Cr(VI) présentent des comportements très contrastés, vis-à-vis de leur mobilité et de leur toxicité (voir paragraphe précédent).

Il existe de nombreuses méthodes fiables visant à déterminer le degré d'oxydation du Cr **en solution**. Ces méthodes comportent généralement deux étapes : séparation du Cr(VI) et du Cr(III) (par chromatographie, échange d'ions, complexation …), puis dosage (par ICP-AES, spectrométrie d'absorption atomique, spectrométrie de masse, spectrométrie UV …) (72). On peut également citer la colorimétrie et la polarographie qui permettent de doser le Cr(III) et le Cr(VI) sans séparation préalable.

La détermination du degré d'oxydation du Cr au *coeur même* **d'une matrice solide** est plus délicate. Les techniques classiques de laboratoire nécessitent une première étape d'extraction ou de dissolution, qui est susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques de l'échantillon. C'est pourquoi nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) (en synchrotron) qui permet une analyse directe et non destructive (analyse in situ et sans aucun traitement préalable de l'échantillon) (voir chapitre II). De plus, cette technique est adaptée à l'analyse des échantillons dilués et permet de détecter de très faibles teneurs de Cr.

L'enregistrement de spectres XANES au seuil K du Cr (5989 eV) sur la ligne de lumière FAME (BM30b, ESRF, Grenoble) (87,88) en mode fluorescence, nous a permis d'identifier précisément le degré d'oxydation du Cr dans les laitiers LAC non altérés.

La méthode d'interprétation des spectres XANES au seuil K du Cr est décrite dans le chapitre II. On rappelle qu'elle est basée sur l'analyse de la zone du pré-seuil : la présence ou non d'un prépic permet de différencier le Cr(III) du Cr(VI). Les spectres XANES des composés de Cr(VI), toujours de symétrie tétraédrique, présentent un prépic très intense dans la zone du pré-seuil, alors que ceux des composés de Cr(III), toujours de symétrie octaédrique, se caractérisent par l'absence de prépic (Figure V-4).

L'absence de prépic sur le spectre XANES du laitier LAC non altéré indique que le Cr est exclusivement octaédrique et trivalent. Le Cr est donc présent dans les laitiers LAC sous sa forme trivalente, peu mobile et peu toxique : Cr(III).

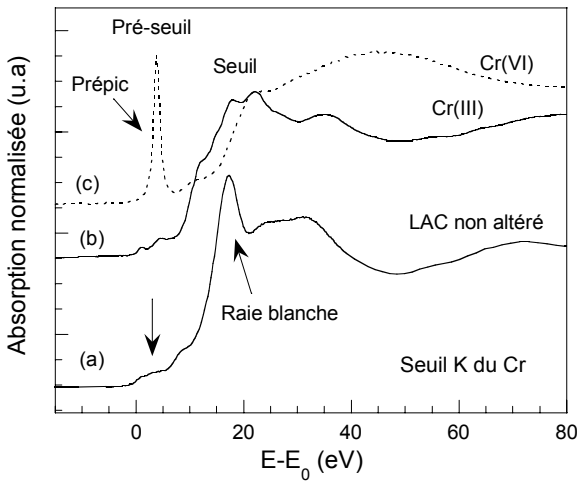



*Figure V-4 : Spectres XANES au seuil K du Cr (a) de laitier LAC non altéré, (b) de $Cr_2O_3$, Cr(III) et (c) de $K_2Cr_2O_7$, Cr(VI)*

### 2.2 Phases porteuses du chrome

La µ-XRF a été utilisée afin de déterminer la distribution du Cr(III) dans les laitiers LAC non altérés. Comme les teneurs en Cr des laitiers LAC sont faibles (2400 mg/kg), les cartographies de répartition du Cr ne sont généralement pas exploitables. Pour chaque pixel, l'intensité XRF de la raie K$\alpha$ du Cr (en nombre de coups par seconde, cps) est faible et ne dépasse pas, ou peu, le signal du bruit de fond.

Parmi toutes les cartes de répartition du Cr enregistrées au cœur des grains de laitiers LAC non altérés, une seule carte révèle des zones localisées très riches en Cr (régions 1 et 2 de la Figure V-5). Des profils d'intensités de fluorescence (raies K$\alpha$) peuvent donc être construits à partir de cette carte élémentaire (Cr) et celles des éléments associés (Fe, Ti et Mn) (Figure V-5). Les intensités de fluorescence d'une raie K$\alpha$ donnée sont normalisées par rapport à l'intensité maximale atteinte sur l'ensemble du profil (profil selon x, intégration des pixels sur la hauteur y).

Les profils de la Figure V-5 semblent indiquer deux localisations différentes du Cr :

(1) le Cr est associé à une phase riche en Fe et Mn

(2) le Cr est associé à une phase riche en Fe et Ti.

Le Cr serait donc associé aux deux phases ferriques qui composent le laitier LAC : la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) et la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O (voir chapitre IV).

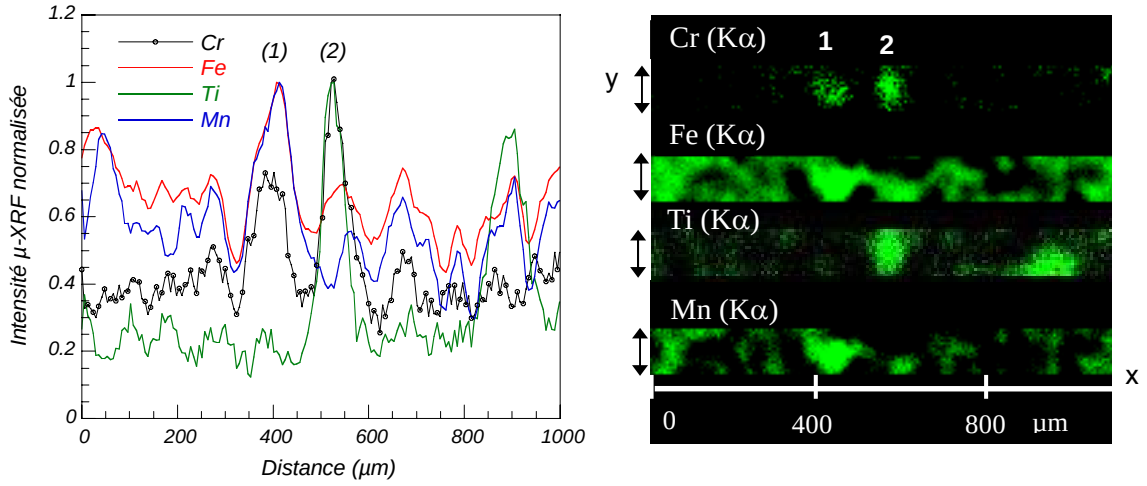



*Figure V-5 : Profils normalisés des intensités de µ-XRF (raies Kα de Cr, Fe, Ti et Mn) selon l'axe x*

Cependant cette observation est très ponctuelle. Afin d'identifier la distribution globale du Cr dans les laitiers LAC, de nombreuses microanalyses ont été réalisées : 143 spectres de µ-XRF sont enregistrés avec le faisceau X de 10 µm balayant aléatoirement la totalité d'une section de grain de laitier LAC non altéré (de plusieurs centimètres). Les spectres de µ-XRF obtenus sont ensuite analysés à l'aide de SIMPLISMA (voir chapitre II). On rappelle que Si, Ti, Mn et S sont les « traceurs » (éléments identifiants) des trois principales phases qui composent le laitier LAC (voir chapitre IV et Tableau IV-4).

*Tableau V-4 : Variables pures sélectionnées pour l'analyse SIMPLISMA*

| Phase | | Variable pure : raie Kα |
|---|---|---|
| Larnite | $Ca_2SiO_4$ + P en impureté | Si |
| Brownmillerite | $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ + Ti, S en impureté | Ti, S |
| Solution solide (Wustite) | (Fe, Mn, Mg, Ca)O | Mn |

Les spectres extraits à partir des « variables pures Ti et Mn » sont respectivement caractéristiques de la Brownmillerite et de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O. Ils présentent tous deux un pic bien résolu, caractéristique de la raie de fluorescence Kα du Cr (Figure V-6). Ce résultat confirme donc que les phases porteuses du Cr(III) sont la Brownmillerite et la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O.

Le Cr se répartit donc entre ces phases, mais il est difficile de quantifier cette répartition. Les intensités de la raie de fluorescence Kα du Cr sont similaires pour les deux spectres extraits (à partir des variables pures Ti et Mn) (Figure V-6). De plus, la Brownmillerite et la solution solide représentent chacune la même proportion massique (environ 20 % en masse du laitier LAC) (voir chapitre IV). On peut donc poser l'hypothèse que le Cr se répartit équitablement entre ses deux phases porteuses.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Presslinger et al. (30,110,172) à l'aide d'une microsonde électronique. De plus, Hillier et al. (173) ont également montré que la Brownmillerite, présente dans les résidus issus du traitement du minerai de chromite, contenait du Cr(III).

Le spectre extrait à partir de la « variable pure S » (caractéristique de la Brownmillerite) ne comprend pas la raie de fluorescence K$\alpha$ du Cr (Figure V-6). Nous rappelons qu'à l'échelle de la Brownmillerite, des zones isolées très riches en S ont été identifiées. Le Cr n'est donc pas associé à ces zones riches en S.

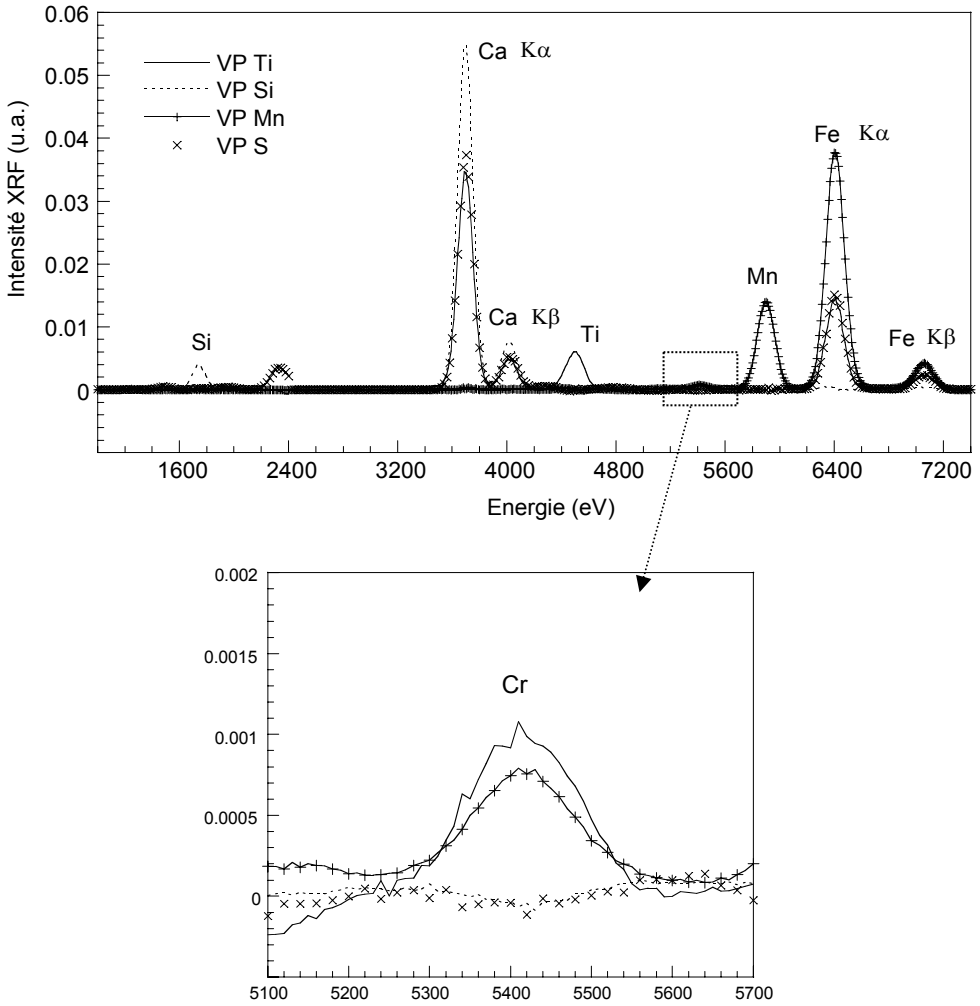



*Figure V-6 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA (voir Figure IV-10). La correspondance entre les « variable pure » (VP) et les phases minéralogiques est rappelée dans le Tableau V-4.*

L'analyse des spectres de µ-XRF par SIMPLISMA nous a permis d'identifier les phases auxquelles le Cr(III) est associé (phases porteuses) mais ne renseigne pas sur le mode de rétention du Cr au sein des laitiers LAC. La question qui persiste est la suivante : comment les octaèdres de Cr(III) sont-ils retenus par la Brownmillerite et la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O ?

L'identification du mode de rétention du Cr est indispensable en vue de la construction du modèle géochimique traduisant le comportement à la lixiviation des laitiers LAC. En effet, cette information

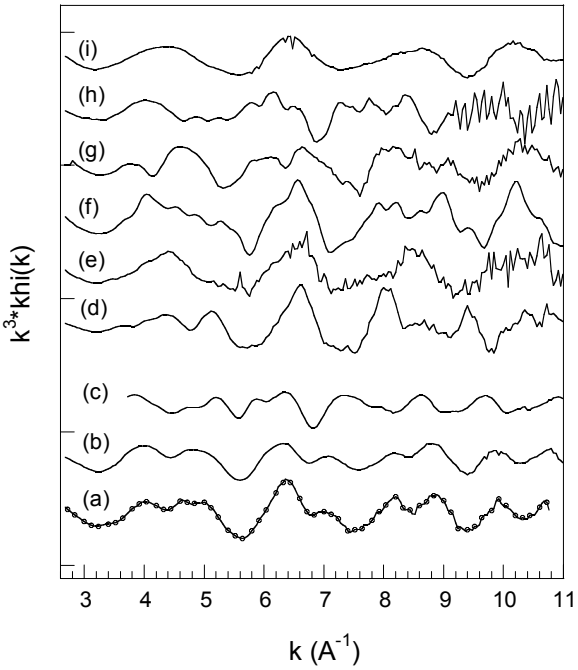
nous permettra de définir « correctement » la constante thermodynamique traduisant l'association du Cr avec les phases ferriques du laitier LAC.

### 2.3 Environnement atomique du chrome

Le mode de rétention du Cr par ses phases porteuses a été déterminé par spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr. En effet, cette technique est une sonde à l'échelle atomique unique, qui permet d'identifier l'environnement atomique d'un élément cible (voir chapitre II). L'interprétation des oscillations EXAFS au seuil K du Cr nous renseigne sur l'environnement atomique (jusqu'à 5 Å) autour des atomes de Cr, et donc sur son mode de rétention au sein de ses phases porteuses.

Les spectres EXAFS au seuil K du Cr ont été enregistrés en mode fluorescence sur la ligne de lumière FAME (BM30b, ESRF, Grenoble) (87,88) car cette ligne est dédiée à l'analyse des échantillons dilués. Elle permet d'enregistrer des spectres dont le rapport signal/bruit est suffisant pour permettre l'interprétation des oscillations EXAFS.

Dans un premier temps, le spectre EXAFS au seuil K du Cr du laitier LAC non altéré est comparé à des spectres EXAFS de composés de référence de structure bien définie (Figure V-7). Cette première approche est simple à mettre en œuvre et permet d'estimer rapidement et approximativement l'environnement atomique du Cr. Il s'agit d'une étape préliminaire à la simulation numérique, qui peut être très utile.




(i) $Cr(OH)_3$, seuil K du Cr
(h) Eskolaïte $Cr_2O_3$, seuil K du Cr
(g) Uvarovite $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, seuil K du Cr
(f) Chromite $Cr_2FeO_4$, seuil K du Cr
(e) Fuschite + Cr, seuil K du Cr
(d) Olivine + Cr, seuil K du Cr
(c) FeO, seuil K du Fe
(b) $CaFeAlO_5$, seuil K du Fe
(a) LAC non altéré, seuil K du Cr

*Figure V-7 : Spectre EXAFS au seuil K du Cr de laitier LAC non altéré comparé aux spectres EXAFS de composés de référence (seuil K du Fe ou du Cr)*

On remarque que le spectre EXAFS du laitier LAC présente de fortes similitudes, en phase et en amplitude, avec le spectre EXAFS au seuil K du Fe de $Ca_2FeAlO_5$ (composé de synthèse (174)) (Figure V-8 (a)). Cette ressemblance s'observe également en comparant les fonctions de distribution

radiale (FDR), c'est-à-dire les modules des parties réelles des Transformés de Fourier (TF) des spectres EXAFS (Figure V-8 (b)).

Les oscillations EXAFS traduisent l'environnement atomique de l'atome cible : nombre, nature et distances des plus proches voisins. Ainsi, l'environnement atomique du Cr(III) dans les laitiers LAC semble proche de celui du Fe dans $CaFeAlO_5$ (Tableau V-5).

*Remarque* : Afin de pouvoir comparer deux FDR, les bornes de la fenêtre de Kaiser doivent être identiques. Les FDR de la Figure V-8 ont été calculées avec une fenêtre de Kaiser entre 2.64 $Å^{-1}$ et 10.99 $Å^{-1}$ ($\tau$ = 2.5).

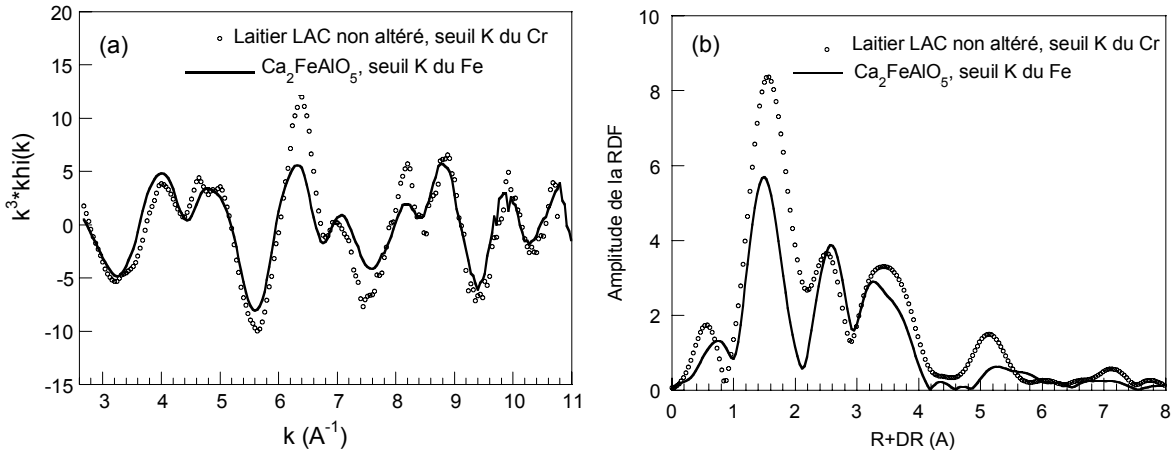



*Figure V-8 : (a) Spectres EXAFS au seuil K du Cr du laitier LAC non altéré et au seuil K du Fe de $Ca_2FeAlO5$ et (b) pseudo fonctions de distribution radiale (RDF) associées*

*Tableau V-5 : Structure du Fe dans $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ (112,114,175)*

| | N | R (Å) |
|---|---|---|
| Site octaédrique | | |
| Fe-O | 4 | 1.94-1.96 |
| Fe-O | 2 | 1.97-2.12 |
| Moyenne Fe-O | 6 | 1.96-2.01 |
| Fe-Ca | 4 | 3.08-3.10 |
| Fe-Ca | 2 | 3.17-3.25 |
| Fe-Ca | 2 | 3.33-3.40 |
| Moyenne Fe-Ca | 8 | 3.18-3.19 |
| Fe-Fe | 2 | 3.70-3.72 |
| Fe-Fe | 4 | 3.90 |
| Moyenne Fe-Fe | 6 | 3.80-3.83 |
| Site tétraédrique | | |
| Fe-O | 2 | 1.76-1.88 |
| Fe-O | 2 | 1.83-1.92 |
| Moyenne Fe-O | 4 | 1.80-1.88 |
| Fe-Ca | 4 | 3.27-3.31 |
| Fe-Fe | 2 | 3.36-3.4 |
| Fe-Ca | 2 | 3.57-3.62 |

On tente donc dans un premier temps de recalculer le spectre EXAFS expérimental du laitier LAC non altéré avec les fonctions d'ondes (fonction d'amplitude A(k) et fonction de phase $\Phi(k)$) des paires atomiques Cr(III)-O, Cr(III)-Fe et Cr(III)-Ca.

Ces fonctions sont calculées théoriquement par le code FEFF (86) et validées à l'aide de composés de référence cristallisés de structure connue : Eskolaïte ($Cr_2O_3$), Uvarovite ($Ca_3(Cr_{1-x}Al_x)Si_3O_{12}$) et Chromite ($Cr_2FeO_4$). Les composés de références sont choisis en fonction du degré d'oxydation et de la nature de l'environnement local du Cr. Ils permettent également de calibrer $\Delta E_0$ et $\Gamma_i$ pour chaque paire atomique (voir la méthodologie de l'affinement dans le chapitre II). Les valeurs de $\Delta E_0$ et $\Gamma_i$ extraites après modélisation des spectres EXAFS des composés de références (seuil K du Cr) sont présentées dans le Tableau V-6.

Les résultats des simulations numériques sont présentés sur la Figure V-9 et dans le Tableau V-7. Tous les ajustements sont réalisés avec un nombre de paramètres inférieur au nombre de paramètres indépendants.

*Tableau V-6 : Calibration de $\Delta E_0$ et $\Gamma_i$ à l'aide de composés de référence*

| Paire atomique | Composé de référence | $\Gamma_i \pm 0.05$ | $\Delta E_0 \pm 2$ (eV) |
|---|---|---|---|
| Cr(III)-O | Chromite | 1.11 | -0.7 |
| Cr(III)-O | Eskolaïte | 1.18 | 1.0 |
| Cr(III)-O | Uvarovite | 1.08 | 0 |
| Cr(III)-Fe(II) | Chromite | 2.15 | -3.5 |
| Cr(III)-Ca | Uvarovite | 0.36 | -0.8 |

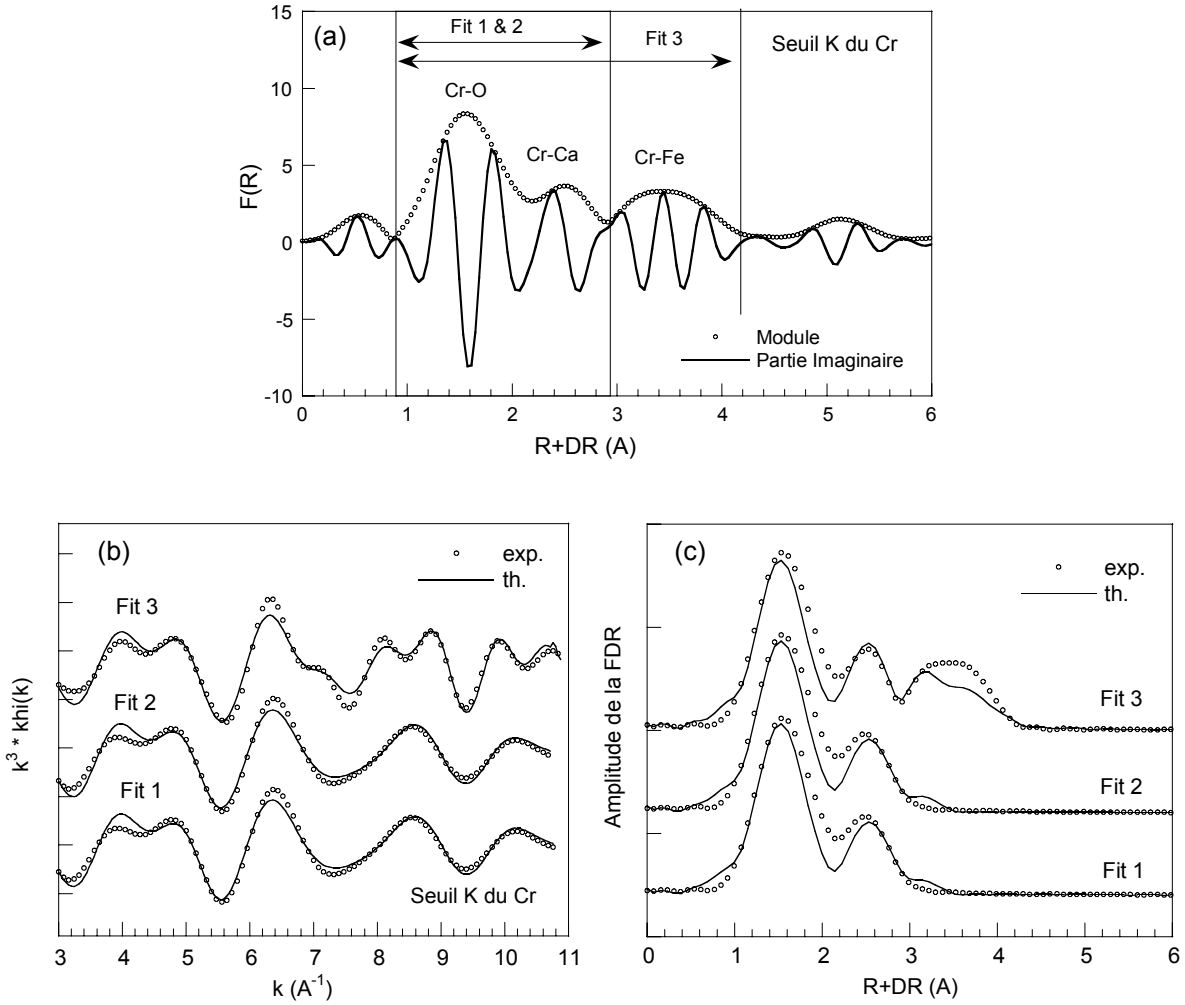



*Figure V-9 : (a) Pseudo fonction de distribution radiale (module et partie imaginaire) et (b, c) ajustements des spectres EXAFS partiels des filtres [0.81-2.88 Å] et [0.81-4.13 Å] (fit 1, 2 & 3)*

*Tableau V-7 : Résultats des ajustements (Fit 1, 2 & 3) des spectres EXAFS partiels de laitier LAC non altéré (seuil K du Cr)*

| Couche atomique*** | R* (Å) (± 0.02 Å) | σ** (Å) (± 0.01 Å) | N* (± 20 %) | $\chi^2$ (n = 2.5) |
|---|---|---|---|---|
| Fit 1 ($\Delta E_0$ = -0.5 ± 2 eV) | | | | |
| Cr-O | 1.98 | 0.078 | 7.0 | 53 |
| Cr-Ca | 3.08 | 0.093 | 3.4 | |
| Cr-Ca | 3.28 | 0.110 | 3.5 | |
| Fit 2 ($\Delta E_0$ = -0.3 ± 2 eV) | | | | |
| Cr-O | 1.98 | 0.078 | 7.0 | 57 |
| Cr-Ca | 3.08 | 0.094 | 3.3 | |
| Cr-Ca | 3.28 | 0.120 | 4.0 | |
| Cr-Fe | 3.06 | 0.110 | 1.0 | |
| Fit 3 ($\Delta E_0$ = -2.4 ± 2 eV) | | | | |
| Cr-O | 1.98 | 0.079 | 7.0 | 142 |
| Cr-Ca | 3.08 | 0.076 | 3.8 | |
| Cr-Ca | 3.28 | 0.076 | 3.4 | |
| Cr-Fe | 3.70 | 0.01 | 2.6 | |
| Cr-Fe | 4.01 | 0.027 | 4.8 | |

**N : nombre de voisins à la distance R.*

***σ : facteur de Debye Waller traduisant le désordre structurel*

**** Γ( Cr-O) = 1.04 ± 0.05, Γ(Cr-Fe) = 2.15 ± 0.05 et Γ(Cr-Ca) = 0.38 ± 0.05*

*Remarque* :

Le résidu $\chi^2$ traduit la qualité de l'ajustement, c'est-à-dire la différence entre le spectre expérimental et le spectre calculé. Ce résidu tient compte du nombre de points expérimentaux, du nombre de paramètres ajustés et du nombre de points indépendants (84) :

$$\chi^2 = \frac{(N_{ind} - N_{par})}{(N_{pt} - N_{par})} \sum_{k_1}^{k_{Npt}} \left(\frac{k\chi(k)_{\exp} - k\chi(k)_{th}}{\sigma(k)}\right)^2$$

Avec :

- $N_{ind}$, le nombre de paramètres indépendants

- $N_{par}$, le nombre de paramètres

- $N_{pt}$, le nombre de points expérimentaux

– σ(k), la déviation standard de la mesure de kχ(k)

Au lieu d'utiliser une pondération arbitraire, le calcul de ce résidu s'appuie sur une pondération w(k), définie par : $w(k) = \frac{1}{\sigma(k)^2}$ et $\sigma(k) = \frac{A}{k^n}$ (A = 1 et n = 2.5). Ainsi un point expérimental sera d'autant plus pénalisé que l'erreur sur sa mesure sera plus grande.

Les deux premiers pics de la FDR ne sont pas bien séparés. On recalcule donc, dans un premier temps, le spectre EXAFS partiel correspondant aux deux premiers pics (filtre [0.81-2.88 Å]) (Figure V-9). On rappelle que les pics de la FDR, dont l'amplitude est proportionnelle au nombre de voisins, sont centrés à des distances Ri' de l'atome central (Cr), décalées de 0.3-0.4 Å ($\Delta$R) par rapport aux distances réelles $R_i$.

Un ajustement de bonne qualité ($\chi^2$ = 53) est obtenu avec trois couches atomiques : Cr-O à 1.98 Å et Cr-Ca à 3.08 et 3.28 Å (Fit 1, Figure V-9 et Tableau V-7).

Le premier pic de la RDF est dû à la présence de 6 $\pm$ 1.2 atomes d'oxygène, traduisant la coordinence octaédrique du Cr(III). La présence d'atomes de Ca dans la deuxième sphère de coordination ($N_{Ca}$ = 6.9 $\pm$ 1.4) indique que l'environnement atomique du Cr(III) dans les laitiers LAC est proche de celui du $Fe^{3+}$ octaédrique dans la Brownmillerite (Tableau V-5 et Tableau V-7).

Les résultats de µ-XRF ont révélé la présence de deux phases porteuses du Cr : la Brownmillerite et la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O, proche de la Wustite (FeO). On décide donc d'ajouter une couche atomique (Cr-Fe) à 3.04 Å, caractéristique de l'environnement atomique du Fe dans la Wustite. En effet, le Fe de la Wustite est entouré de 6 atomes d'oxygène à 2.15 Å et de 12 atomes de Fe à 3.04 Å (176). Cependant, l'insertion de cette couche atomique ((Cr-Fe) à 3.06 $\pm$ 0.02 Å) n'améliore pas significativement l'ajustement, en effet le résidu $\chi^2$ ne diminue pas (Fit 2, Figure V-9 et Tableau V-7).

Ainsi, le second pic de la RDF est due à la présence de 6.9 $\pm$ 1.4 atomes de Ca (Fit 1). Le dernier ajustement (Fit 3, Figure V-9 et Tableau V-7) indique que le troisième pic est du à la présence de 7.4 $\pm$ 1.5 atomes de Fe à 3.7 et 4.01 Å.

Les résultats de la simulation EXAFS (Fit 1 & 3) indiquent clairement que les ions Cr(III) sont insérés dans le réseau cristallographique de la Brownmillerite par substitution des atomes de Fe des sites octaédriques (Tableau V-5). Cette substitution est cohérente en terme de charge et de rayon ionique, et n'implique pas de modifications des distances inter-atomiques (Tableau V-7).

Ce résultat est en accord avec l'étude par spectroscopie Mössbauer du minéral de synthèse $Ca_2Cr_{0.5}Fe_{1.5}O_5$, de même structure que la Brownmillerite (177). Cette étude a montré que le Cr(III) pouvait remplacer par substitution les atomes de Fe des seuls sites octaédriques et que la distorsion des sites octaédriques limite le taux de substitution du Fe trivalent par le Cr(III) à 28 %.

Les résultats de la simulation EXAFS ne révèle pas la présence de la deuxième phase porteuse du Cr(III) des laitiers LAC : la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O. On rappelle que cette phase présente une structure complexe proche de celle de la Wustite ($Fe_{1-x}O$), qui peut se traduire par un arrangement mal défini entre les ions $Fe^{2+}$ qui occupent des sites octaédriques, des ions $Fe^{3+}$ et des

lacunes cationiques (voir chapitre IV). Presslinger et al. (110) mentionnent la possible insertion du Cr(III) dans le réseau de la Wustite par substitution des ions $Fe^{3+}$.

Cependant, comme l'environnement atomique du $Fe^{3+}$ dans la Wustite est mal défini, il est difficile de valider cette hypothèse par spectroscopie EXAFS. En effet, l'interprétation du signal EXAFS est basée sur des simulations numériques mettant en jeu de nombreux paramètres. Le choix des différentes solutions proposées peut être très délicat. Un minimum d'information structurale est nécessaire afin de limiter les hypothèses et les incertitudes et que les solutions proposées gardent une cohérence physique.

On peut expliquer nos résultats des simulations EXAFS en supposant que l'environnement atomique du Cr(III) dans la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O est proche de celui du Cr(III) dans la Brownmillerite, ou du moins que l'on ne peut pas les différencier par spectroscopie EXAFS.

Ces résultats montrent bien que l'EXAFS est une technique d'analyse structurale très puissante, puisque elle apporte des informations à l'échelle atomique, mais qui nécessite une caractérisation préalable du système (principalement lorsqu'il s'agit de système hétérogène comme les laitiers LAC). Ainsi, seule l'utilisation couplée de plusieurs techniques d'analyse multi-échelles permet une bonne caractérisation structurale du Cr présent en traces dans les laitiers LAC.

### 2.4 Synthèse

Les résultats couplés de µ-XRF et de XAS ont permis d'identifier la spéciation du Cr dans les laitiers LAC non altérés. Le Cr est exclusivement présent sous forme d'octaèdres de Cr trivalent ($Cr(III)O_6$) associés à la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) et à la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O. On estime que le Cr(III) se distribue équitablement entre ces deux phases.

Le Cr(III) est inséré dans le réseau cristallographique de la Brownmillerite par substitution du Fe(III) des sites octaédriques. En ajustant le bilan quantitatif du chapitre IV (paragraphe 3.2), on peut décrire la Brownmillerite présente dans les laitiers LAC par la formule suivante : $Ca_2Fe_{1.2}Al_{0.6}Ti_{0.16}S_{0.025}Cr_{0.015}O_5$. Les teneurs en Cr dans la Brownmillerite sont très faibles, cette formule n'est donc qu'approximative, mais elle nous permettra d'introduire une Brownmillerite, porteuse du Cr, dans la base de données thermodynamiques utilisée lors de la modélisation géochimique (voir chapitre VI).

Comme les teneurs en Cr(III) dans la Brownmillerite sont très faibles et que l'insertion de cet élément n'entraîne pas de modifications du réseau cristallin, les constantes thermodynamiques décrivant la dissolution et la précipitation de la Brownmillerite restent valides et seront utilisées lors de la modélisation géochimique. Ces constantes nous permettront de traduire le comportement du Cr dans les laitiers LAC (voir chapitre VI).

Le Cr(III) est également associé à la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O. On pose l'hypothèse que le Cr est inséré dans le réseau cristallin de sa phase porteuse. La solution solide peut alors être décrite par la formule suivante : $(Fe_{0.385}Mn_{0.3}Mg_{0.27}Ca_{0.03}Cr_{0.015})O$. Comme précédemment, cette formule n'est qu'approximative mais il est important d'estimer la quantité de Cr (% atomique ou massique) présent

dans la solution solide, pour la suite de cette thèse (voir chapitre VI). Et, les constantes thermodynamiques décrivant les équilibres de la solution solide (Fe, Mn, Mg)O seront utilisées lors de la modélisation géochimique (voir chapitre VI).

Afin d'identifier les mécanismes moléculaires qui contrôlent le comportement du Cr lors de l'altération des laitiers LAC, notre étude aborde ensuite l'évolution de la spéciation du Cr (degré d'oxydation, nature des phase(s) porteuse(s) et environnement atomique) avec la lixiviation.

## 3. Comportement du chrome au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation

### 3.1 Evolution du degré d'oxydation du chrome

La spectroscopie XANES au seuil K du Cr a révélé que le Cr présent dans les laitiers LAC non altérés était exclusivement trivalent, et donc peu mobile et peu toxique (Figure V-4). Cependant, il n'est pas exclu que le Cr(III) s'oxyde en Cr(VI), très toxique et très mobile, lors de la lixiviation des laitiers LAC.

Les spectres XANES au seuil K du Cr des couches altérées d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-leachcrete et d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre, ont donc été enregistrés en mode fluorescence (ligne de lumière FAME, BM30b, ESRF, Grenoble) (Figure V-10). On rappelle que les couches altérées (en surface des grains lixiviés en laboratoire et en lysimètre) sont séparées mécaniquement des cœurs des grains, non altérés. Les analyses sont réalisées sur les seules couches altérées afin de ne pas « masquer » des variations mineures.

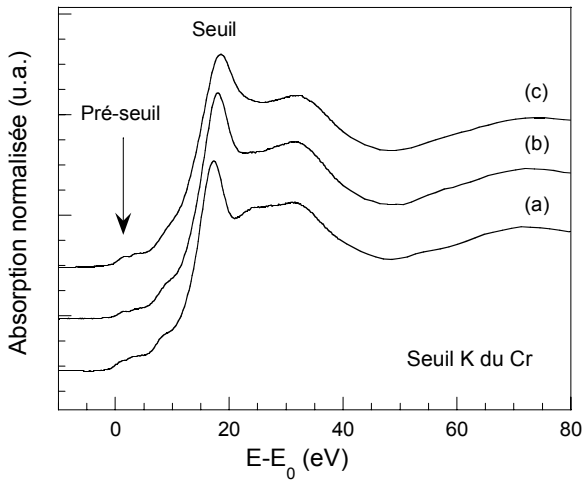



*Figure V-10 : Spectres XANES au seuil K du Cr (a) du laitier LAC non altéré, (b) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre et (c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete*

La zone du pré-seuil des spectres XANES enregistrés présente les mêmes caractéristiques pour chaque échantillon : aucun prépic n'apparaît (Figure V-10). Le degré d'oxydation du Cr n'évolue donc pas au cours de la lixiviation des laitiers LAC en laboratoire ou en lysimètre : seul le Cr(III), peu

toxique et peu mobile, est présent dans les laitiers LAC avant et après lixiviation. Ainsi, l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), très toxique et très mobile, au coeur même des laitiers LAC ne se produit pas.

Nous avons vu précédemment qu'en milieux naturels, les oxydes de Mn ($Mn^{4+}O_2$) étaient les seuls composés inorganiques capables d'oxyder le Cr(III) en Cr(VI) (145,153). Les laitiers LAC non altérés contiennent du Mn (formant la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O), mais celui-ci est divalent et est donc incapable d'oxyder le Cr(III) en Cr(VI). De plus, nous avons vu que le Mn n'était pas oxydé significativement lors de la lixiviation des laitiers LAC (voir chapitre IV) et restait donc sous forme divalente (Figure V-11). Le laitier LAC contient également du Fe(II), connu pour être un bon réducteur du Cr(VI). Les conditions d'oxydoréduction imposées par les laitiers LAC ne favorisent donc pas l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI).

*Remarque* : Le degré d'oxydation du Mn dans les laitiers LAC a été déterminé par spectroscopie XANES (ligne de lumière X 11.B, NSLS, Brookhaven, NY, USA) (Figure V-11). On rappelle qu'au seuil K du Mn, la position en énergie de la raie blanche renseigne directement sur le degré d'oxydation de l'élément cible. Celle-ci se déplace vers les hautes énergies lorsque le degré d'oxydation augmente : d'environ 4 eV lors de l'oxydation du Mn(II) en Mn(III) et d'environ 3 eV lors de l'oxydation du Mn(III) en Mn(IV) (140) (Figure V-11).

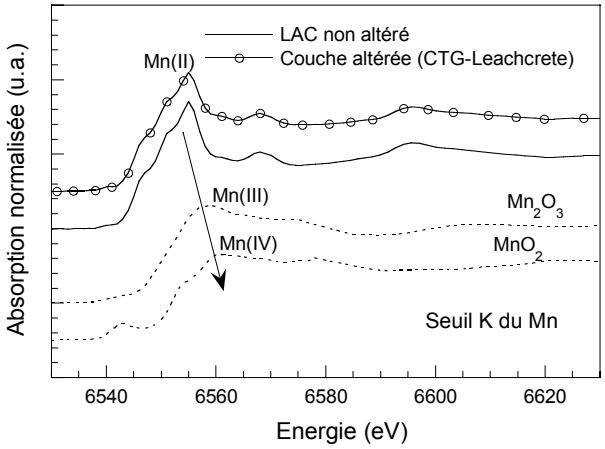



*Figure V-11 : Spectres XANES au seuil K du Mn d'échantillons de laitier LAC et de composés de références du Mn*

### 3.2 Evolution de l'environnement atomique moyen du chrome

Les spectres EXAFS au seuil K du Cr des couches altérées d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-leachcrete (lixiviation dynamique) et d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre, ont été enregistrés en mode fluorescence (ligne de lumière FAME, BM30b, ESRF, Grenoble) afin d'identifier une possible évolution de l'environnement atomique du Cr(III) lors de la lixiviation (Figure V-12).

Les spectres EXAFS du laitier LAC non altéré et des couches altérées présentent de fortes similitudes. La faible évolution des spectres EXAFS indique que l'environnement atomique moyen du Cr(III) au sein des laitiers LAC évolue peu avec la lixiviation.

On peut cependant noter de légères modifications qui affectent l'oscillation centrée autour de 7 $Å^{-1}$ environ (Figure V-12).

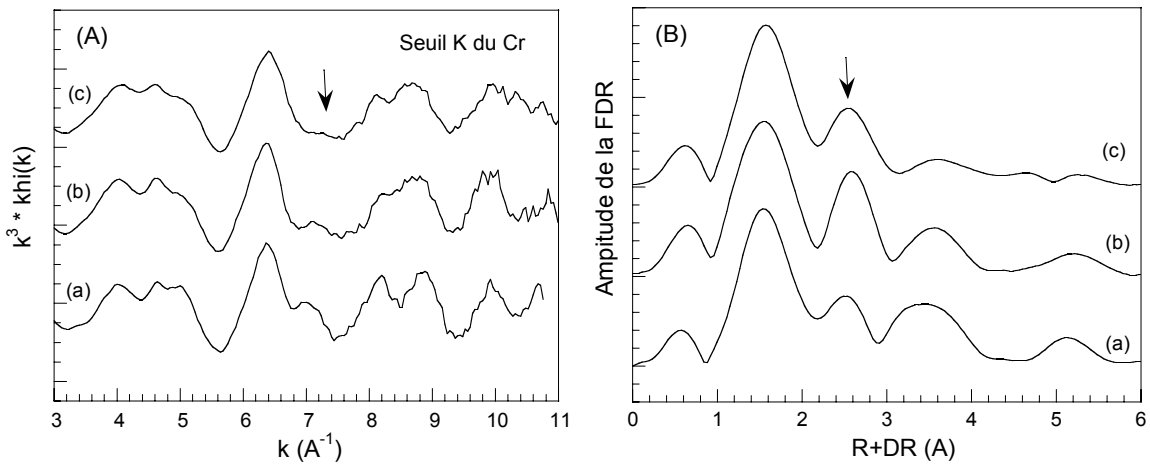



*Figure V-12 : (A) Spectres EXAFS au seuil K du Cr et (B) pseudo fonctions de distribution radiale (FDR) associées (a) du laitier LAC non altéré, (b) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié en CTG-Leachcrete et (c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre*

Afin d'expliquer ces modifications, des combinaisons linéaires entre différents spectres EXAFS (laitier LAC non altéré et composés de référence) sont réalisées. On cherche alors à reproduire au mieux l'oscillation centrée autour de 7 $Å^{-1}$ des spectres EXAFS des couches altérées.

Le meilleur ajustement est obtenu avec une combinaison linéaire entre le spectre EXAFS du laitier LAC non altéré (75 %) et celui de la Chromite ($Cr_2FeO_4$) (25 %), au seuil K du Cr (pointillés de la Figure V-13). Cette combinaison linéaire traduit un environnement atomique complexe : l'environnement atomique du Cr dans les couches altérées (grain vieilli en lysimètre et grain lixivié en CTG-Leachcrete) correspondrait pour 75% environ à celui du Cr dans le laitier LAC non altéré et pour 25% environ à celui du Cr dans la Chromite, qui est une phase de type spinelle ($X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$). Une partie du Cr des laitiers LAC verrait donc sa spéciation évoluer au cours de la lixiviation.

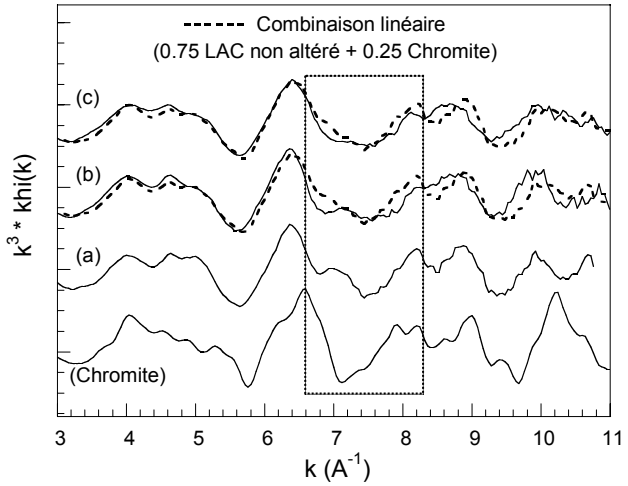



*Figure V-13 : Spectres EXAFS au seuil K du Cr des couches altérées (b) d'un grain vieilli en lysimètre et (c) d'un grain lixivié en CTG-Leachcrete, comparés à une combinaison linéaire (pointillés) entre les spectres EXAFS du (a) laitier LAC non altéré (75 %) et de la Chromite, $Cr_2FeO_4$ (25%)*

### 3.3 De l'analyse globale à l'analyse résolue spatialement (microanalyses)

Les spectres EXAFS présentés ci-dessus renseignent sur l'environnement atomique moyen du Cr(III) dans les laitiers LAC. Les échantillons analysés ont été préalablement finement broyés afin d'assurer leur homogénéité puis pastillés. Ainsi, la spectroscopie EXAFS est sensible à des variations de spéciation affectant environ 20 % du Cr. Les modifications observées sur les spectres EXAFS, même faibles, traduisent donc une évolution significative de l'environnement atomique du Cr.

Seules des microanalyses, résolues dans l'espace à l'échelle micrométrique, peuvent alors nous permettre de mieux préciser l'évolution de la spéciation du Cr au cours de la lixiviation et de valider ou non les hypothèses émises à partir des résultats EXAFS (combinaisons linéaires de spectres EXAFS). En effet, les microanalyses permettent de prendre en compte l'hétérogénéité spatiale du système étudié et d'identifier des variations mêmes mineures.

Des spectres de µ-XANES ont donc été enregistrés au seuil K du Cr (en mode fluorescence) sur la ligne de lumière ID21 (ESRF, Grenoble) (89). Cette ligne de lumière se caractérise par une importante focalisation du faisceau incident. La taille du faisceau atteint 0.35×1 µm pour un flux de $1.5\times10^9$ photons/s.

Une expérience de µ-XANES classique débute par une étape de localisation de l'élément cible et de recherche des zones enrichies (ROI, Région Of Interest). En effet, un spectre de µ-XANES de qualité acceptable (rapport signal/bruit correct) ne peut être obtenu que si le faisceau incident est centré sur une zone contenant suffisamment de Cr. La difficulté dans le cas de l'analyse d'éléments traces, tel le Cr dans les laitiers LAC, est d'identifier ces zones.

Les cartes de répartition du Cr, enregistrées au laboratoire par µ-XRF, ont révélé la présence de zones localisées très riches en Cr (d'environ 30 µm), dans les couches altérées des **grains vieillis en**

**lysimètre** (Figure V-14, (c)). Le faisceau synchrotron focalisé est donc pointé sur ces zones et des spectres de µ-XANES au seuil K du Cr sont enregistrés (Figure V-14, (d)).

La Figure V-14 (a) compare les spectres de µ-XANES enregistrés dans la zone altérée et dans le cœur du grain non altéré d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre. Aucun des spectres µ-XANES enregistrés au seuil K du Cr ne présentent de prépic dans la zone de leur pré-seuil : aucune trace de Cr(VI) n'est donc détectée, même localement à l'échelle micrométrique.

Cependant, tous les spectres ne sont pas strictement identiques. Des modifications de la position de la raie blanche, de la rampe d'absorption (apparition d'un épaulement) et de la première oscillation sont observées pour les spectres des régions très riches en Cr de la zone altérée (ROI 1 et 2). On remarque également que ces spectres se superposent parfaitement au spectre XANES de la Chromite ($Cr_2FeO_4$) (Figure V-14 (a)).

Ce résultat indique clairement l'apparition dans la zone altérée d'une phase de type spinelle ($X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$) qui concentre le Cr.

La présence de cette phase dans les zones riches en Cr de la couche altérée (ROI 1 de la Figure V-14) semble confirmée par µ-DRX (faisceau incident centré sur ROI 1) (Figure V-15).

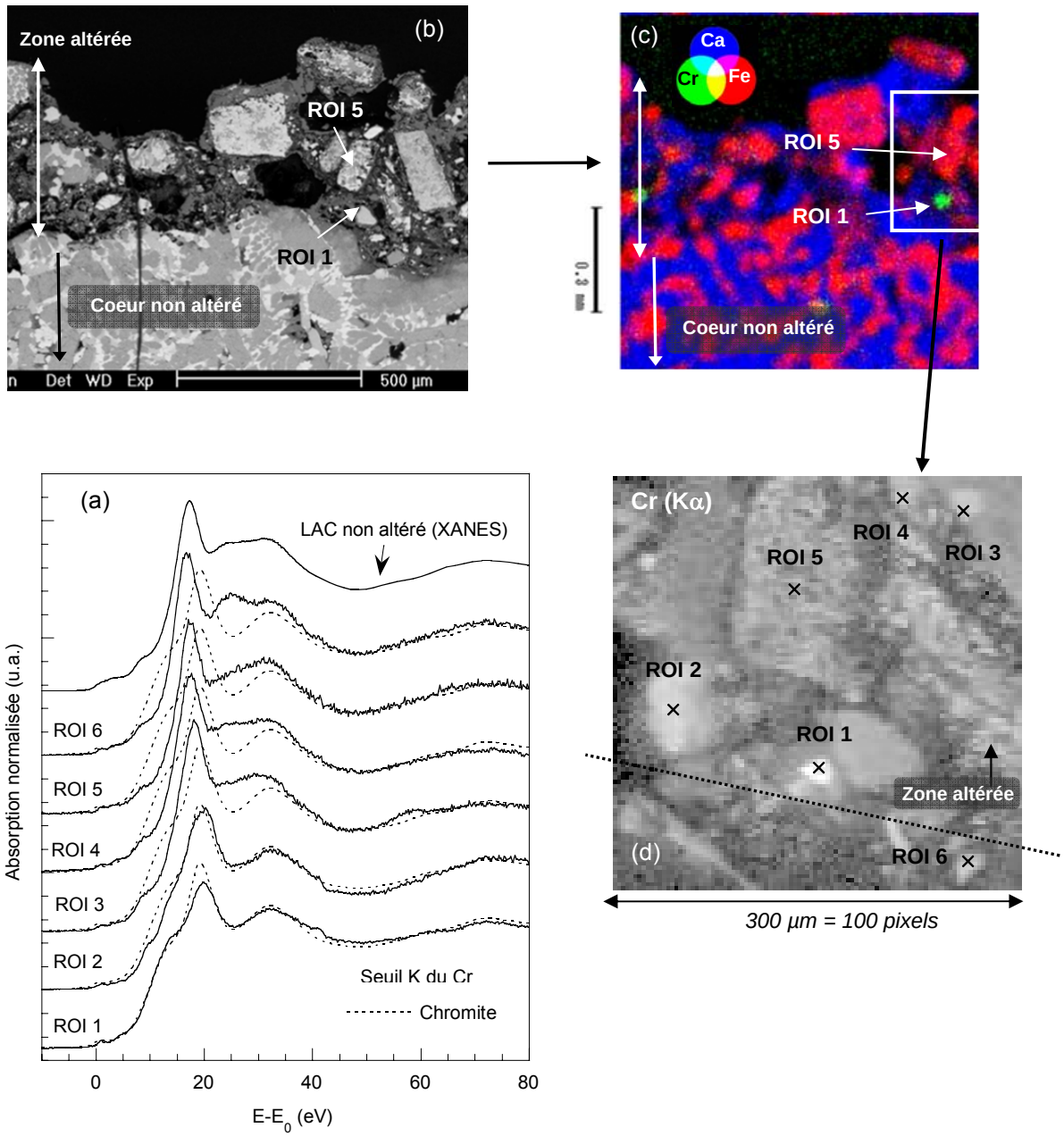



*Figure V-14 : Microanalyses réalisées sur une section de grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre (a) Spectres µ-XANES au seuil K du Cr. Les positions du faisceau incident pour chaque spectre (ROI) sont indiquées sur (b) l'image MEB-BSE, (c) la carte tricolore (RGB) enregistrée au laboratoire par µ-XRF (faisceau de 10 µm, 30 kV, 8000 s) et (d) la carte de répartition élémentaire (Cr Kα) enregistrée par µ-SXRF sur ID21 (6.09 eV, 100 ms/pixel). Ces spectres sont comparés au spectre XANES au seuil K du Cr de la Chromite (pointillés) et du laitier LAC non altéré (analyse globale)*

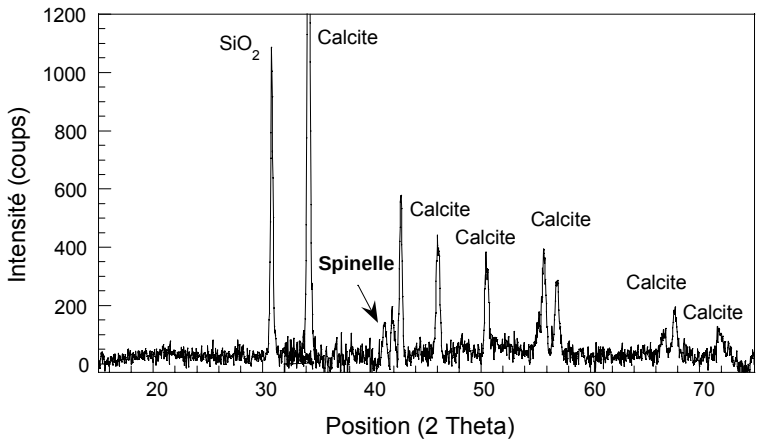



*Figure V-15 : Diffractogramme enregistré par µ-DRX avec le faisceau incident centré sur une zone riche en Cr de la zone altérée ROI 1 (Figure V-14)*

Afin de préciser la composition chimique de cette phase de type spinelle, le faisceau incident de µ-XRF (taille du faisceau 10 µm) est centré sur une des zones riches en Cr de la couche altérée (ROI 1 de la Figure V-14) et un spectre µ-XRF est enregistré (1000 s, 30 kV) (Figure V-16).

On rappelle qu'un faisceau de rayons X pénètre dans l'échantillon et donc que la µ-XRF analyse un volume d'échantillon pouvant contenir simultanément plusieurs phases minéralogiques (voir chapitre II). La Calcite, majoritaire dans la zone altérée des grains vieillis en lysimètre (Figure V-15), est à l'origine des raies de fluorescence K du Ca, très intenses de la Figure V-16. On peut également noter que cette région est riche en Cr, en Fe et en Mn. La phase de type spinelle identifiée par µ-DRX (Figure V-15) peut donc être définie par la formule suivante :

$$Fe^{3+}{}_2(Mn^{2+}, Fe^{2+})O_4 + Cr(III).$$

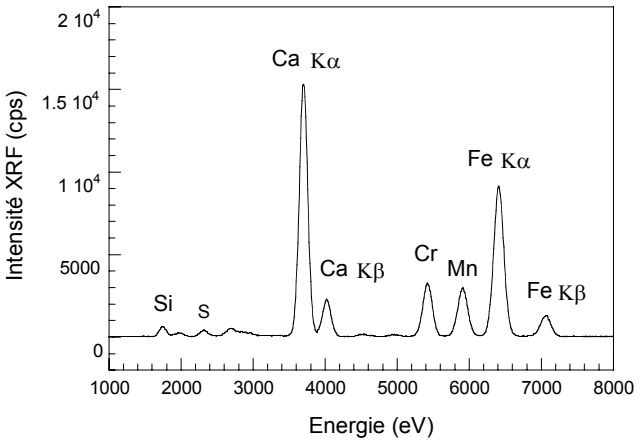



*Figure V-16 : Spectre µ-XRF (faisceau de 10 µm, 1000s, 30 kV) enregistré dans une zone riche en Cr (ROI 1) de la zone altérée d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre (voir Figure V-14)*

Ces résultats indiquent donc qu'une phase de type spinelle contrôle la mobilité du Cr(III). Or, nous avons vu au chapitre IV, que la phase de type spinelle apparaissait après oxydation et réarrangement de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O.

C'est donc la réaction de dismutation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O qui conduit à la stabilisation du Cr(III) qu'elle contient en tant qu'impuretés. En effet, de part leur rayon ionique, les ions Cr(III) sont plus stables dans la phase de type spinelle que dans la solution solide, proche de la Wustite (139).

Les autres spectres de µ-XANES au seuil K du Cr, enregistrés dans la zone altérée mais pour des régions moins concentrées en Cr (ROI 3, 4 et 5), restent similaires au spectre µ-XANES enregistré dans la région non altérée (ROI 6), ainsi qu'au spectre XANES du laitier LAC non altéré (information globale) (Figure V-14). Cela signifie que la spéciation du Cr dans la zone altérée des laitiers LAC varie seulement localement, à l'échelle micrométrique. Cette évolution ne peut donc être identifiée que par des techniques fortement résolues spatialement.

L'incorporation du Cr(III) dans une phase de type spinelle, très peu soluble, a été également identifiée dans d'autres matrices solides (déchets) (178,179).

Les spectres de µ-XANES ont été enregistrés en synchrotron. Le temps de faisceau « disponible» pendant lequel nous avons pu enregistrer des spectres de µ-XANES au seuil K du Cr était donc limité. C'est pourquoi, les spectres de µ-XANES au seuil K du Cr n'ont pu être enregistrés que pour un **grain de laitier LAC vieilli en lysimètre**. Ce grain a été sélectionné car il présentait des zones enrichies en Cr facilement identifiables par µ-SXRF.

Nous n'avons donc pas pu valider par µ-XANES, la formation d'une phase de type spinelle qui concentre le Cr dans la **zone altérée de grains lixiviés en CTG-Leachcrete**. Cependant, les analyses globales (XANES, EXAFS au seuil K du Cr) réalisées sur les laitiers LAC lixiviés en laboratoire et sur ceux vieillis en lysimètre apportent des résultats identiques.

La combinaison linéaire entre le spectre EXAFS du laitier LAC non altéré et celui de la Chromite reproduit bien le spectre EXAFS de la couche altérée du grain lixivié en laboratoire (Figure V-13) et suggère la présence d'une phase de type spinelle riche en Cr (Chromite).

De plus, si on observe précisément les spectres XANES au seuil K du Cr, on observe un déplacement de la raie blanche vers les hautes énergies pour les deux échantillons altérés, ce qui suggère également la présence de Chromite (Figure V-17).

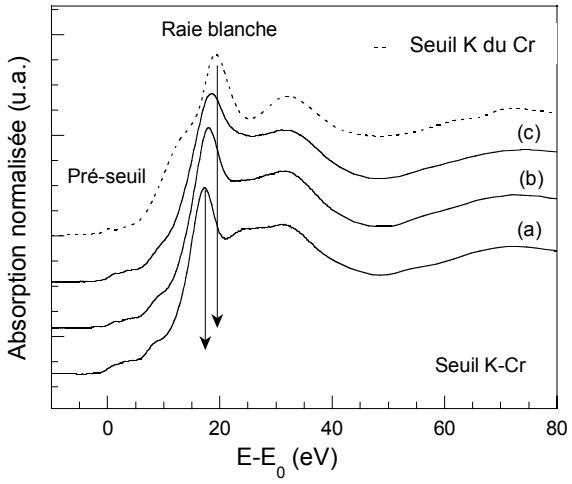



*Figure V-17 : Position de la raie blanche des spectres XANES (a) du laitier LAC non altéré, (b) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre et (c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete, comparée à celle du spectre de la Chromite*

*Remarque* :

La ligne de lumière ID21 est dédiée à la spectroscopie µ-SXRF et µ-XANES à très forte résolution spatiale (faisceau incident de 0.35×1 µm). Le système de focalisation utilisé restreint la gamme d'énergie du faisceau incident que l'on peut « balayer » au cours de l'enregistrement. Des spectres de µ-EXAFS ne peuvent donc pas être enregistrés sur cette ligne. De plus, les spectres enregistrés possèdent un niveau de bruit trop élevé pour l'interprétation des oscillations EXAFS (mais tout à fait satisfaisant pour l'analyse de la région XANES). Le niveau de bruit des spectres reste important malgré un temps de comptage élevé (4000 s, soit 67 min par spectre) car les teneurs en Cr des zones analysées sont très faibles.

## 4. Synthèse

La XAS au seuil K du Cr (EXAFS, XANES et µ-XANES) nous a permis d'identifier l'évolution avec la lixiviation de la spéciation du Cr au sein des laitiers LAC. Ces résultats, couplés à ceux concernant l'évolution cristallochimique des phases porteuses du Cr (chapitre IV), nous permettent de décrire à l'échelle moléculaire le comportement du Cr lors de la lixiviation des laitiers LAC, c'est-à-dire les mécanismes moléculaires qui contrôlent son relargage (Figure V-18). On rappelle que le Cr est très peu mobile et très peu relargué (voir chapitre III).

Le Cr présent en traces dans les laitiers LAC se répartit entre deux phases porteuses : la Brownmillerite et la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O et présente donc deux comportements différents (Figure V-18).

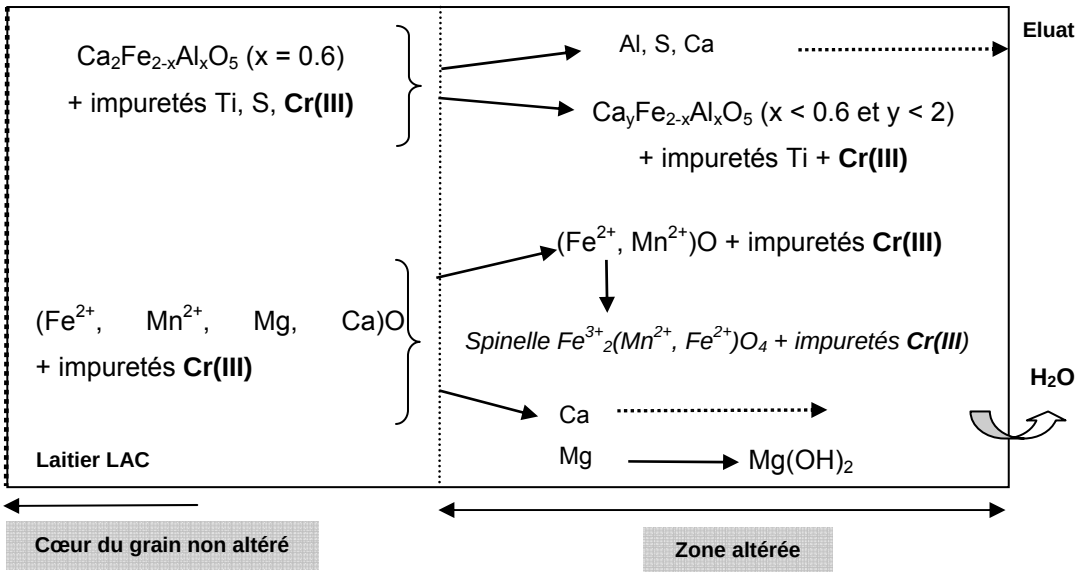



*Figure V-18 : Comportement du Cr au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation*

### 4.1 Comportement du Cr(III) inséré dans la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$)

Le Cr(III) est inséré dans le réseau cristallographique de la Brownmillerite par substitution du Fe(III) des sites octaédriques.

Au cours de la lixiviation, cette phase subit une dissolution incongruente et disparaît progressivement au profit d'une ferrite bicalcique appauvrie en Al, très stable, qui voit également son rapport atomique Ca/Fe diminuer (voir chapitre IV). Ainsi, les atomes d'Al, qui occupent préférentiellement les sites cationiques tétraédriques (116), sont mobiles. A l'opposé, les atomes de Fe(III) sont très stables (le Fe est très peu mobile, voir chapitre III).

Le Cr(III) occupe les sites octaédriques de la Brownmillerite, par substitution du Fe(III). De part son rayon ionique et sa charge, il est très stable. Au cours de la lixiviation en laboratoire ou en lysimètre, il reste inséré dans le réseau cristallographique de la Brownmillerite et n'est pas oxydé en Cr(VI). Ainsi, le Cr n'est pas (ou très peu) relargué lors de la lixiviation (Figure V-18).

### 4.2 Comportement du Cr(III) associé à la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O

Le Cr(III) est également associé à la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O. On pose l'hypothèse que le Cr est inséré dans le réseau cristallin de cette solution solide.

Cette phase subit une dissolution incongruente au cours de la lixiviation et elle se rapproche de ses pôles purs, FeO et MnO. Les atomes de Mg mis en solution sont immobilisés lors de la précipitation de la Brucite ($Mg(OH)_2$) (voir chapitre IV). De plus, cette solution solide, proche de la Wustite, subit une réaction de dismutation qui conduit à la formation d'une phase de type spinelle ($X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$), plus stable. L'oxydation du Fe(II) de la Wustite en Fe(III) au cours de la lixiviation accélère la formation de cette phase secondaire.

Les spectres de µ-XANES ont révélé que le Cr était associé à une phase de type spinelle dans les zones altérées, son environnement atomique est alors proche de celui de la Chromite (qui présente une structure spinelle). C'est donc la réaction de dismutation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O qui conduit à la stabilisation du Cr(III) qu'elle contient en tant qu'impuretés. En effet, de part leur rayon ionique, les ions Cr(III) sont plus stables dans la phase de type spinelle que dans la solution solide, proche de la Wustite (139) (Figure V-18).

Cette étude multi-échelles nous a donc permis d'expliquer la rétention du Cr dans les laitiers LAC au cours de la lixiviation. Le relargage du Cr est contrôlé par la formation d'une phase de type spinelle qui apparaît après altération de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O (phase porteuse primaire du Cr). Cette phase stabilise le Cr(III). De plus, la Brownmillerite (autre phase porteuse primaire du Cr) subit, lors de la lixiviation, une dissolution incongruente qui n'affecte pas le Cr(III) inséré dans son réseau cristallin en tant qu'impuretés.

Une partie du Cr(III) voit donc son environnement atomique évoluer avec la lixiviation, mais sans toutefois être oxydé en Cr(VI), très mobile et très toxique. Enfin, le comportement du Cr à l'échelle minérale est similaire lors de l'altération des laitiers LAC en laboratoire (lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete) ou en lysimètre.

# B. SPECIATION DU VANADIUM DANS LES LAITIERS LAC AU COURS DE LA LIXIVIATION

## 1. Synthèse bibliographique : spéciation et toxicité du vanadium

### 1.1 Spéciation du vanadium dans l'environnement

#### *1.1.1 Sources*

Le vanadium (V, Z=23, M=50,9 g/mol) est naturellement présent dans la croûte terrestre à une teneur moyenne de 150 mg/kg, ainsi que dans plus de 50 minerais différents (40). En 2001, la production annuelle de V s'élevait à 58 000 tonnes, les principaux pays producteurs étant l'Afrique du Sud, la Chine et la Russie (40).

Les teneurs naturelles en V des sols sont liées à la nature des roches qui les composent et sont comprises entre 3 et 310 mg/kg. Les concentrations les plus élevées sont observées dans les sols argileux (180) et dans les roches phosphatées (1400-1600 mg/kg) (181).

Les teneurs en V des eaux sont fortement dépendantes des zones géographiques et varient entre 0.2 et plus de 100 µg/l dans les eaux douces et entre 0.2 et 29 µg/l dans l'eau de mer (182). Le V est le métal de transition le plus abondant dans l'eau de mer, après le Molybdène (183).

Il a été estimé que chaque année, 65 000 tonnes environ de V sont introduites dans l'environnement par des sources naturelles (altération de la croûte terrestre et émissions volcaniques) et 200 000 tonnes environ par les activités industrielles : principalement la métallurgie et la combustion du charbon, du pétrole brut et des huiles de raffinerie (184).

La part du V particulaire émis par les activités humaines est estimée à 53 % du V atmosphérique total. Les concentrations moyennes de V dans l'air urbain varient fortement entre 0,25 et 300 ng/m$^3$ selon les régions (185) Des concentrations supérieures à 2000 ng/m$^3$ ont même été enregistrées dans certaines zones très industrialisées (186).

#### *1.1.2 Données thermodynamiques*

Le V est un métal qui peut théoriquement exister sous plusieurs états d'oxydation : de -1 à +5. Cependant, le V est principalement présent dans les **systèmes naturels** sous forme trivalente ($V^{3+}$ noté V(III)), tétravalente ($V^{4+}$ noté V(IV)) et pentavalente ($V^{5+}$ noté V(V)).

Le diagramme de la Figure V-19 permet de prévoir les espèces aqueuses majoritaires et les états thermodynamiquement stables du V pour différentes valeurs de pH et Eh. Dans les eaux naturelles, les espèces majoritaires sont $VO^{2+}$, $VO(OH)^{+}$ ainsi que $H_2VO_4^{-}$, $HVO_4^{2-}$. Wanty et al. (187) se sont intéressés à la spéciation du V en solution et sous forme solide dans des conditions naturelles afin d'évaluer la dissolution, le transport et la précipitation du V. En milieu naturel, V(V) et V(IV) sont les

formes du V les plus solubles. La solubilité de V(IV) et V(V) augmente encore lorsqu'ils forment des complexes avec des fluorures, des sulfates et des oxalates en milieu oxydant.

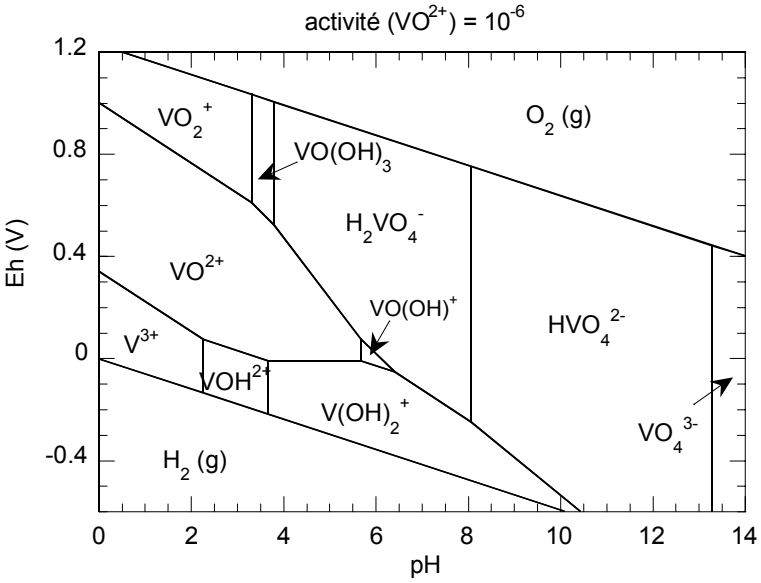



*Figure V-19 : Diagramme Eh/pH des espèces aqueuses du V calculé avec le code CHESS (147) pour une activité en V de $10^{-6}$*

Le V(III) est seulement stable en milieu réduit. Il forme des hydroxydes qui sont très peu solubles (187). Le V(IV) est majoritairement présent sous forme d'ion vanadyle $VO^{2+}$. Ce cation s'hydrolyse facilement (Figure V-21). Il s'adsorbe facilement sur des oxydes hydratés (par exemple les surfaces chargées positivement de FeOOH, et ce malgré la répulsion électrostatique) et forme des complexes stables avec les acides humiques et les porphyrines (188). Les porphyrines sont des macrocycles constitués de quatre unités pyridiques (comportant chacune un atome d'azote) reliées entre elles par des ponts méthylène (Figure V-20).

*Figure V-20 : Le cycle porphyrinique*

La complexation de l'ion vanadyle améliore sa stabilité en milieu oxydant, et plus précisément dans les conditions Eh habituellement rencontrées à l'interface eau-sédiment. A pH inférieur à 6, la solubilité de l'ion vanadyle est principalement contrôlée par la phase $VO(OH)_2$ (189).

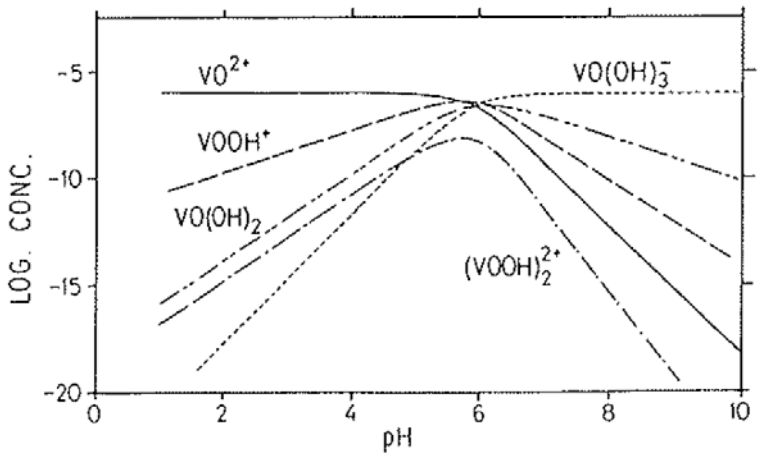



*Figure V-21 : Réactions d'hydrolyse du cation $VO^{2+}$ ($[V]_T = 10^{-6}$ M et I = 0.01) d'après (188)*

En milieu très alcalin, le monomère $[VO_4]^{3-}$ est stable (ion vanadate, V(V)) (190). Lorsque le pH diminue, les formes protonées du vanadate apparaissent : $HVO_4^{2-}$ et $H_2VO_4^-$ (Figure V-22). Ces équilibres de protonation sont atteints très rapidement. Enfin, en milieu très acide (pH < 3), la forme majoritaire du V(V) est le cation $VO_2^+$. Les vanadates mononucléaires présentent des caractéristiques proches de celles des phosphates et peuvent s'adsorber sur les oxydes de Fe colloïdaux (191).

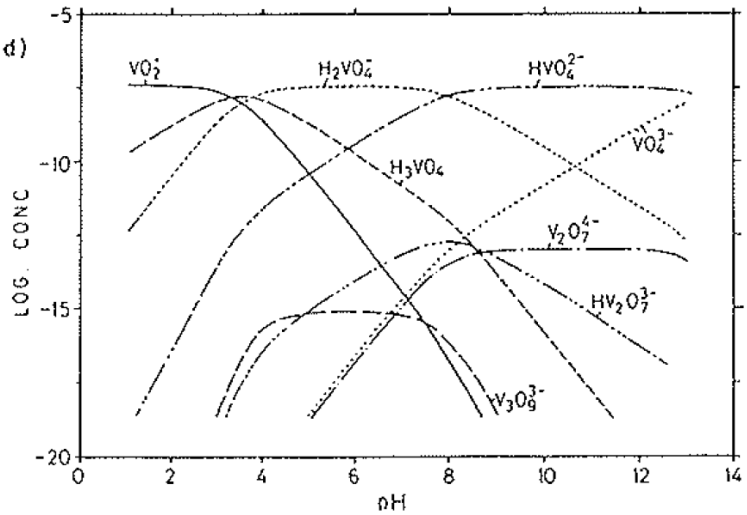



*Figure V-22 : Hydrolyse de $VO_2^+$ dans l'eau de mer ($[V]_T$ = 20 nM et I = 0.7) d'après Wehrli et al. (188)*

Les transitions redox entre le V(IV) et V(V) sont importantes car elles ont lieu dans des conditions proches de celles que l'on rencontre classiquement à l'interface eau/sédiment. Le V passe alors facilement d'un état d'oxydation à un autre. Le couple V(IV)/V(V) est parfois utilisé comme un traceur des conditions d'oxydoréduction (Tableau V-8).

Dans les sols, les sédiments et les organismes vivants, les possibles réactions de réduction du V(V) sont multiples. Au contraire, l'ion vanadyle $VO^{2+}$ est principalement oxydé par l'oxygène dissout. Le taux d'oxydation de $VO^{2+}$ augmente après hydrolyse ou adsorption sur les oxydes hydratés tels que $Al_2O_3$ et $TiO_2$ (192).

En présence de Magnétite ($Fe_3O_4$) et d'Ilménite ($FeTiO_3$), le V(V) dissout est rapidement réduit en V(IV) (189) selon deux réactions :

- Réaction hétérogène à la surface de l'Ilménite et de la Magnétite :

$$3\ [Fe^{2+}]_{oxyde} + 2\ VO_2^{+} + 4\ H^{+} \rightarrow 2\ [Fe^{3+}]_{oxyde} + Fe^{2+} + 2\ VO^{2+} + 2\ H_2O$$

- Réaction homogène lorsque le Fe(II) en solution, issu de la dissolution de l'Ilménite et de la Magnétite, réagit avec le V(V) dissout :

$$Fe^{2+} + VO_2^{+} + 2\ H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + VO^{2+} + H_2O$$

Il a également été montré que $H_2S$ était capable de réduire le V(IV) en V(III) dans les milieux naturels, mais avec une cinétique relativement lente (187) (Tableau V-8).

*Tableau V-8 : Potentiels standard de couples Redox du V à 25°C*

| Couple Redox | Potentiel standard $E_0$(V) |
|---|---|
| $VO_2^{+}/VO^{2+}$ | +1.00 |
| $O_2/H_2O$ | +1.23 |
| $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | +0.77 |
| $VO^{2+}/V^{3+}$ | +0.35 |
| $SO_4^{2-}/S^{2-}$ | +0.16 |
| $V^{3+}/V^{2+}$ | -0.25 |
| $H_2VO_4^{-}/VO^{2+}$ | -0.34 |
| $V^{2+}/V^{0}$ | -1.13 |

*(http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/77/Table_potentiel_standard.pdf)*

### *1.1.3 Formation de polyanions V(V) par condensation*

Le V(V) forme en solution des polyanions de différents degrés de condensation (190). Lorsque l'acidité du milieu correspond au domaine d'existence d'espèces anioniques $[VO_a(OH)_b]^{x-}$, l'addition nucléophile de ces formes tétraédriques protonées peut avoir lieu par condensation (réaction spontanée). Le V fait partie des éléments de transition dont la condensation entraîne l'extension de la coordinence : c'est-à-dire passage de la coordinence 4 (environnement tétraédrique) à la coordinence 6 (environnent octaédrique).

Les vanadates mononucléaires ne sont présents que dans les solution très diluées (188,189). Lorsque les concentrations en V(V) dépassent 100 µmol/l, les espèces présentes en solution sont les decavanadates, les metavanadates et les pyrovanadates qui remplacent les anions mononucléaires (190). Wehrli et al. (188) précisent que le V(V) en solution forme des espèces polynucléaires à partir d'une concentration critique de $10^{-5}$ M.

Le pyrovanadate $V_2O_7^{4-}$ est constitué de deux tétraèdres assemblés par un sommet, il est stable en milieu basique, à pH > 12 :

$$2\ VO_4^{3-} + 2\ H^+ \rightarrow V_2O_7^{4-} + H_2O,\ pH > 12$$

Les métavanadates $V_4O_{12}^{4-}$, tétramères cycliques, sont stables entre pH 9 et 6 :

$$4\ VO_3^{4-} + 8\ H^+ \rightarrow V_4O_{12}^{4-} + 4\ H_2O,\ 6 < pH < 9$$

A l'état solide, les métavanadates ont des structures d'anions linéaires : chaînes infinies de tétraèdres liés par des sommets ou de bipyramidales trigonales distordues dans lesquelles le V présente une coordinence 5.

Lorsque le pH diminue encore, la condensation se poursuit et il y a formation du décavanadate $HV_{10}O_{28}^{5-}$ :

$$10\ VO_4^{3-} + 25\ H^+ \rightarrow HV_{10}O_{28}^{5-} + 12\ H_2O,\ pH < 6$$

Le décavanadate est constitué de 10 octaèdres $VO_6$ reliés par des arêtes. Dans l'eau, la forme la plus protonée du décavanadate est $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. L'ion décavanadique est le plus grand isopolyanion formé dans l'eau par le V(V) en présence de cations alcalins ou du proton.

Le changement de solvant et/ou de la nature des cations peut permettre de former d'autres polyanions dont certains possèdent des structures très surprenantes, par exemple les isopolyanions renfermant des valences mixtes V(IV)/V(V).

### 1.2 Toxicité du vanadium

#### *1.2.1 Le vanadium : remède ou poison ?*

Les recherches concernant les effets du V sur notre organisme se sont développées depuis une trentaine d'années. Le V est un élément qui a un comportement contrasté du point de vue biologique. Il s'agit d'un micronutriment essentiel pour l'homme et les animaux à faible dose (193-195) et qui devient toxique à plus forte dose. « La dose différencie un remède d'un poison » : c'est ici le cas du V (196).

Des études nutritionnelles ont montré que le V était un élément essentiel pour les poussins et les rats. Une déficience en V s'accompagne d'un retard de croissance et de troubles de la reproduction et du métabolisme lipidique (182). Chez l'homme, une carence en V a pour conséquences certains dysfonctionnements physiologiques liés au métabolisme de la thyroïde, du glucose et des lipides … (197). Cependant, le rôle du vanadium dans les processus biologiques n'est actuellement pas clairement identifié (196). Des propriétés anti-diabétiques et anti-cancérogènes sont également attribuées au V ($VOSO_4$ à faible dose) (197,198).

A plus fortes doses, il a été bien établi que le V, à la fois sous forme de cations et sous forme d'anions, présente des effets toxiques (199,200). Ces effets dépendent des voies d'exposition et de la valence du V. La toxicité des composés du V augmente avec leur degré d'oxydation (201). Le V(V) est donc le plus toxique (202).

Une exposition accidentelle ou chronique au V(V) est responsable de troubles respiratoires (irritation de la trachée et inflammation des bronches) plus ou moins graves selon la dose, et de sévères irritations des yeux et de la peau (40,203). Une exposition prolongée au V peut également provoquer un amaigrissement, des troubles de la reproduction et du développement, et même dans certains cas un empoisonnement (199).

Rodriguez et al. (204) se sont intéressés à la génotoxicité du V(IV) (2, 4, 6 et 16 µg V/ml) pour des leucocytes et lymphocytes humains. Ces résultats montrent que le V(IV) peut provoquer des effets cytotoxiques et mutagènes. Stemmler et al. (205) ont montré que les composés du V, essentiellement V(V), pouvaient inhiber ou stimuler l'activité de plusieurs enzymes de l'ADN et de l'ARN. D'autres auteurs considèrent au contraire que le V est seulement un faible agent mutagène (206). De nombreuses incertitudes subsistent encore sur le caractère génotoxique et cytotoxique du V. Aujourd'hui, les biologiques ne peuvent pas apporter de réponses précises et les études réalisées restent peu nombreuses.

A notre connaissance, seules des valeurs seuils concernant une exposition chronique au V par voie respiratoire sont disponibles. Des troubles respiratoires sont observés lorsque la teneur atmosphérique en V dépasse 20 µg/m$^3$. Une dose limite d'exposition au V a donc été établie à 1 µg/m$^3$ (182).

### *1.2.2 Sources d'exposition*

Il a été estimé que, pour les humains, la dose journalière de V est comprise entre 10 et 60 µg par ingestion et entre 0.2 µg et 1.5 µg par inhalation (en milieu rural et urbain, respectivement) (182,199). Les aliments sont la principale source d'exposition de la population humaine au V, même si la plupart contiennent seulement une faible quantité de V (< 1 ng/g). De nombreux poissons, fruits frais, légumes et céréales contiennent du V (> 40 mg V/g d'aliment). Les aliments les plus riches en V sont les champignons, les fruits de mer, les graines d'aneth, le persil et le poivre noir (201). Cependant, les quelques données concernant les teneurs en V des aliments varient considérablement (182). Les teneurs classiques en V des eaux potables sont comprises entre 1 et 6 µg/l (182).

La toxicité du V est élevée lorsque il s'agit d'une administration par voie parentérale (administration directe par voie sanguine), elle est plus faible lorsqu'il d'agit d'une administration orale et devient intermédiaire dans le cas d'une exposition par voie respiratoire.

Sabbioni et al. (196) ont tenté d'identifier des valeurs moyennes de teneurs en V dans le sang, les urines et le sérum humain. Ils ont estimé que les concentrations d'environ 1 nmol de V/litre de sang et de sérum et d'environ 10 nmol de V/litre d'urine sont des valeurs que l'on peut considérer comme « normales ».

### *1.2.3 Activité biochimique du vanadium*

Des études récentes se sont intéressées à l'activité biochimique du V, et plus particulièrement à ses réactions redox dans les systèmes biologiques (207). Cependant, les mécanismes d'absorption,

d'excrétion et de stockage du V dans les êtres vivants ne sont pas encore complètement compris. Le schéma de la Figure V-23 n'est qu'une ébauche du métabolisme du V chez les animaux supérieurs.

La particularité de cet élément est que ses formes anioniques (vanadates V(V)), ainsi que ses formes cationiques (V(IV) et parfois V(III)) participent aux processus biologiques (185).

Le V ingéré par voie orale est sous forme V(V). Dans les conditions physiologiques (milieu aéré), la forme stable du V(V) est $H_2VO_4^-$. Ce vanadate est ensuite facilement réduit en V(IV) par des composés cellulaires (cystéine, protéines …) (183) lorsqu'il atteint l'estomac (avant absorption) (208). La forme stable du V(IV) est alors $VO^{2+}$ (conditions physiologiques anaérobiques). Plusieurs études ont montré que le V(IV) était faiblement absorbé (environ 10%) au niveau de l'appareil gastro-intestinal (209), et qu'il était donc ensuite rapidement excrété par voie fécale ou urinaire.

Une fois absorbé, le V coexiste sous deux formes : V(IV) et V(V). Des réactions d'oxydo-réduction spontanées (réduction du V(V) et oxydation du V(IV)) ont lieu in vivo. Ce stress oxydatif est à l'origine des manifestations toxiques du V (210) (détérioration de macromolécules biologiques, de tissus, réaction avec l'appareil génétique …).

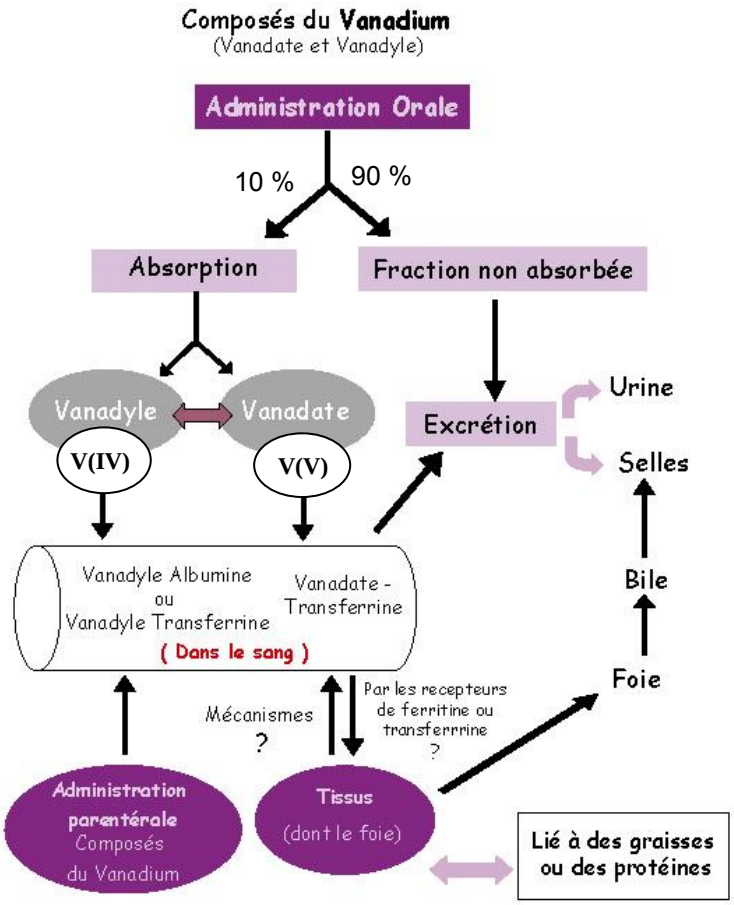



*Figure V-23 : Absorption, stockage et excrétion du V (197)*

Après absorption, le V est rapidement transporté par les protéines du sang jusqu'aux différents organes et tissus où il s'accumule, plus particulièrement dans la rate, le foie, les reins et les os, indépendamment de son état d'oxydation (199,207).

Les poumons constituent également un site important d'entrée du V. Le V s'accumule avec l'âge dans les poumons et atteint approximativement 6.5 µg/g chez les sujets de plus de 65 ans. Les vanadates (anions) s'absorbent environ cinq fois plus facilement que les vanadyles (cations).

### *1.2.4 Toxicité du vanadium pour les plantes et les animaux*

Les effets toxiques du V sur les plantes ne sont pas encore clairement définis, et dépendent principalement de sa concentration. (185).

A des teneurs inférieures à 2 mg/kg, le V a un effet positif sur la synthèse de la chlorophylle, la consommation du potassium et l'assimilation des nitrates. Récemment, Martin et al. (211) ont montré qu'une concentration de 4.8 µg V/g n'était pas toxique pour les plants de haricots.

Des concentrations plus élevées sont par contre toxiques car elles provoquent une chlorose (jaunissement des feuilles) et un retard de croissance des plantes (180). Warington (212) a étudié les effets du V sur le soja, le lin et l'avoine, et a montré qu'une concentration élevée en V était très toxique.

Xuan Tham et al. (186) ont étudié plus particulièrement les effets du V sur la germination et les jeunes plants. Leurs expériences ont clairement prouvé que le V était très toxique pour les jeunes plants, dont les racines sont endommagées ou ne se développent pas (pour une concentration de V entre 2,5 et 100 µg/ml).

Le V est présent dans les eaux naturelles mais sa toxicité vis-à-vis des différentes espèces de poissons n'est pas à ce jour bien identifiée (23).

Frank et al. (181) ont décrit un cas d'empoisonnement mortel au V d'un troupeau de bétails (génisses, vaches) du nord de la Suède. Leurs pâtures avaient été fertilisées avec des laitiers dits « Thomas » contenant 3 % de vanadium. Ces laitiers avaient été répandus dans les pâtures, non préalablement labourées. Les premiers signes d'empoisonnement sont apparus 11 jours plus tard, et le premier décès 14 jours après les premiers signes cliniques : perte d'appétit, diarrhée, léthargie, déshydratation, avortement puis lésions pulmonaires, conjonctivites, troubles neurologiques et paralysie partielle. De fortes concentrations en V ont été détectées dans le foie, les reins, la rate, les os et les urines des animaux contaminés. Ainsi, l'ingestion accidentelle de V a provoqué de graves effets toxiques chez les animaux en pacage, et plus particulièrement les ruminants.

Les effets toxiques du V sur les plantes et les animaux ne sont donc pas encore clairement définis. Des études complémentaires sur les effets toxiques de cet élément restent indispensables afin de pouvoir évaluer correctement les risques écotoxicologiques induits par la réutilisation des laitiers LAC (ex. dans les chaussées).

## 2. Spéciation du vanadium dans les laitiers LAC non altérés

### 2.1 Degré d'oxydation du vanadium

#### *2.1.1 Apport de la spectroscopie XANES au seuil K du V*

La spéciation du V, présent en traces dans les laitiers LAC (690 mg/kg), a été déterminée en suivant la même approche que pour le Cr. La première étape consiste à identifier le degré d'oxydation du V au sein même des laitiers LAC non altérés afin d'évaluer la mobilité et la toxicité du V (voir paragraphe ci-dessus).

Le spectre XANES au seuil K du V (5465 eV) du laitier LAC non altéré a donc été enregistré sur la ligne de lumière BL-11.1 (Elettra, Triestre, Italie) en mode fluorescence (Figure V-24, (a)).

Le rapport signal/bruit de ce spectre XANES reste important malgré un temps de comptage très important (7.5 heures). Les difficultés de détection s'expliquent par :

- la faible teneur en V des laitiers LAC (690 mg/kg) (qui impose une détection en mode fluorescence X).
- la saturation du détecteur de fluorescence X par les très nombreux photons émis lors de l'excitation des atomes de Ca (élément majeur des laitiers LAC) (Tableau V-9).
- la présence de Ti (5024 mg/kg) dont la raie de fluorescence K$\beta$ se superpose à la raie de fluorescence K$\alpha$ du V (Tableau V-9).

*Tableau V-9 : Energie des raies de fluorescence « proches » de celle du V*

| Energie (eV) | 4013 | 4510 | 4828 | 4933 | 4950 | 5410 | 5428 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Raie de fluorescence | Ca K$\beta$ | Ti K$\alpha$ | Ba L$\beta_1$ | Ti K$\beta$ | V K$\alpha$ | Cr K$\alpha$ | V K$\beta$ |

*La résolution en énergie du détecteur de fluorescence X (EDS) est de 145 eV pour la raie K$\alpha$ du Mn*

L'analyse des spectres XANES au seuil K du V renseigne sur le degré d'oxydation et la symétrie du V. Cependant, la méthode d'investigation n'est pas aussi directe que pour le seuil K du Cr. La méthode d'interprétation des spectres XANES au seuil K du V, développée au cours de cette thèse, a été appliquée. On rappelle que cette méthodologie s'appuie sur l'analyse précise et rigoureuse de la région du pré-seuil (position et intensité du prépic) et sur des comparaisons avec des composés de référence pour lesquels le degré d'oxydation et la symétrie du V sont connus (voir chapitre II).

Le prépic du spectre XANES du laitier LAC non altéré est extrait par une fonction arc tangente puis décomposé en plusieurs pics distincts (Figure V-24, (b)) suivant la méthodologie présentée au chapitre II (pour une description plus complète consulter également l'article en annexe 2.1).

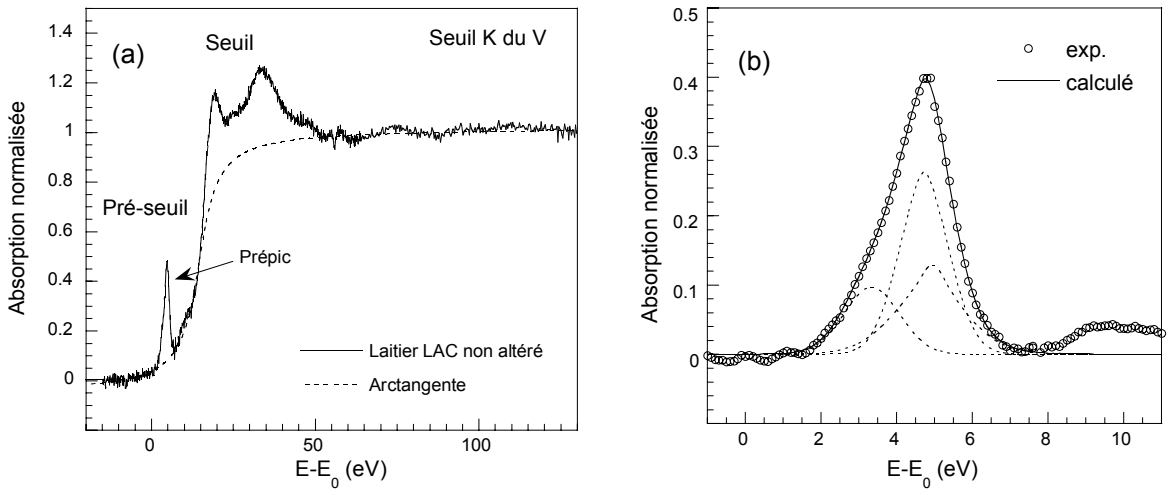



*Figure V-24 : (a) Spectre XANES au seuil K du V du laitier LAC non altéré et extraction du prépic par une fonction arc tangente. (b) Décomposition du prépic à l'aide de fonctions Pseudo-Voigt*

L'aire totale du prépic ainsi que son centroïde (barycentre des positions en énergie des prépics déconvolués, pondérées par leurs aires) sont ensuite comparés à ceux de composés de référence (Figure V-25). Les caractéristiques du prépic du laitier LAC non altéré ne se superposent à aucuns des « pôles » (i.e. composés de référence) de la Figure V-25 (cercles blancs). Mais ils s'approchent de la courbe traduisant l'évolution de la spéciation du V entre le « pôle » $^{(6)}V^{3+}$ et le « pôle » $^{(4)}V^{5+}$ (triangles blancs de la Figure V-25).

Cette courbe correspond à un mélange théorique entre deux composés de référence : la Vanadinite ($^{(4)}V^{5+}$) et la Coulsonite ($^{(6)}V^{3+}$). Elle a été obtenue théoriquement par des combinaisons linéaires entre les deux prépics expérimentaux des spectres de la Vanadinite et de la Coulsonite (voir chapitre II).

Ce résultat semble indiquer que le V est présent dans les laitiers LAC sous deux formes :

- sous forme trivalente (V(III)) avec une symétrie octaédrique : $^{(6)}V^{3+}$ (forme majoritaire, entre 75 et 50 %).

- sous forme pentavalente (V(V)) avec une symétrie tétraédrique : $^{(4)}V^{5+}$ (forme minoritaire, entre 25 et 50 %).

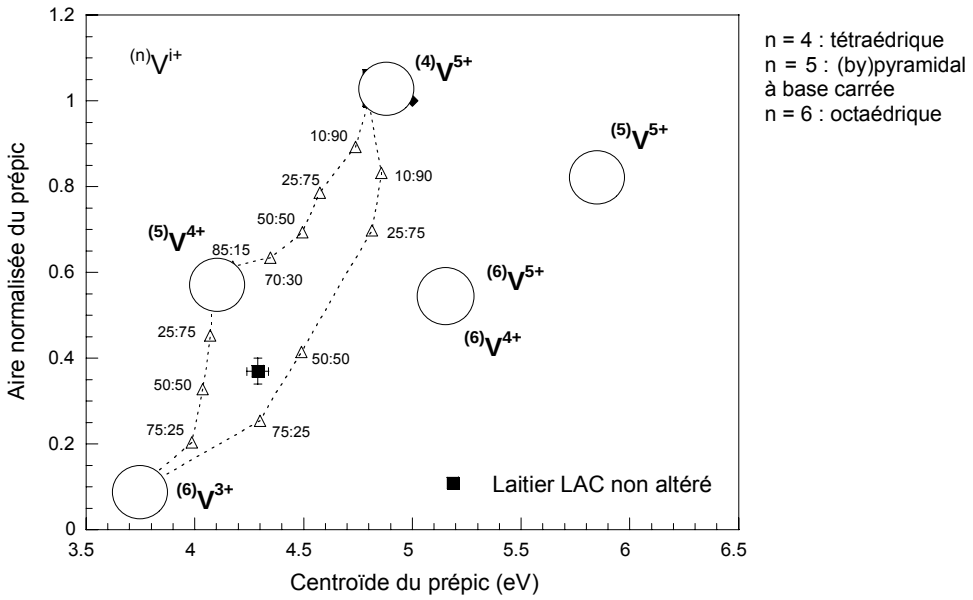



*Figure V-25 : Degré d'oxydation et symétrie du V dans les laitiers LAC non altéré ($^{(n)}V^{i+}$, avec i degré d'oxydation et n renseignant sur la symétrie du V). Les triangles représentent des courbes de mélanges théoriques.*

Cette méthode d'interprétation des spectres XANES au seuil K du V est adaptée à l'analyse d'échantillons hétérogènes et permet d'identifier une valence et/ou une symétrie mixte, ce qui n'est pas le cas des autres méthodes plus classiques. En effet, l'analyse de la position du saut d'absorption indique que les laitiers LAC non altérés contiennent majoritairement du V(IV) (voir l'article paru dans *Journal of Hazardous Materials* (213) et présenté en annexe 2.3). Ce résultat traduit le degré d'oxydation moyen du V (mélange de V(III) et de V(V)).

### *2.1.2 Apport de la spectroscopie EXAFS au seuil K du V*

Schindler et al. (76) ont étudié les distributions en distance des liaisons (V-O) de plusieurs polyèdres ($V^{i+}O_n$), avec i = 3, 4 ou 5 et n = 4, 5 ou 6 (i : valence et n : nombre de coordination du V). Ils ont montré que les distances (V-O) permettaient de différencier le degré d'oxydation et la symétrie du V ainsi que le type de liaisons mis en jeu (équatoriale, trans ou cis) (Figure V-26). Ils ont alors pu définir des distances caractéristiques pour chaque type de liaisons des différents polyèdres ($V^{i+}O_n$) (Tableau V-10).

Les tétraèdres de V(V) se caractérisent par des distances (V-O) courtes (1.72 Å) et les octaèdres de V(III) par des distances (V-O) plus longues (2.01 Å). A titre d'exemple, dans la Coulsonite ($FeV_2O_4$), le V(III) est entouré de 6 atomes d'oxygène à 1.98 Å (214) et dans la Vanadinite (($Pb_5(VO_4)_3Cl$), le V(V) est entouré de 4 atomes d'oxygène à 1.7 Å (215).

Afin de valider la coexistence du V(III), de symétrie octaédrique et du V(V), de symétrie tétraédrique dans les laitiers LAC non altérés, nous avons donc eu recours à la spectroscopie EXAFS au seuil K

du V, car cette technique permet de déterminer l'environnement atomique du V, et donc les distances (V-O) de la première sphère de coordination.

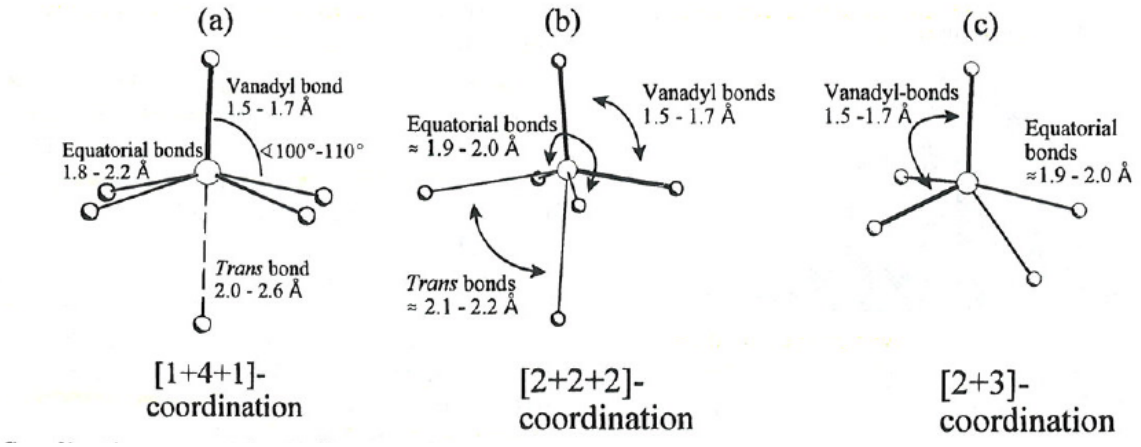



*Figure V-26 : Différents types de liaisons des polyèdres ($V^{4+}$-$O_n$)*

*Tableau V-10 :Distribution des distances inter-atomiques (V-O) d'après (76)*

| | Distance Å | |
|---|---|---|
| | Distribution (fréquence maximale) | Moyenne |
| $^{(6)}V^{3+}$ - O | 1.98-2.04 (2.01) | 2.01 |
| $^{(5)}V^{4+}$ - O | 1.48-1.66 (1.59) *<br>1.80-2.12 (1.98) ** | 1.90 |
| $^{(6)}V^{4+}$ - O | 1.48-1.74 (1.60) *<br>1.80-2.16 (2.00) **<br>2.00-2.60 (2.20-2.32) *** | 1.98 |
| $^{(4)}V^{5+}$ - O | 1.60-2.00 (1.72) | 1.72 |
| $^{(5)}V^{5+}$ - O | 1.74-1.76 *<br>1.74-2.04 (1.88) ** | 1.83 |
| $^{(6)}V^{5+}$ - O | 1.74-1.76 *<br>1.74-2.125 (1.925) **<br>1.825-2.00 (2.125) ***<br>1.75-2.025 (1.925) **<br>>2.025 (2.125) *** | 1.93 |

** liaison de type « vanadyl »*

*** liaison de type « équatoriale »*

**** liaison de type « trans »*

Le spectre EXAFS du laitier LAC non altéré a été enregistré au seuil K du V en mode fluorescence, sur la ligne de lumière FAME (BM30b, ESRF, Grenoble) (Figure V-27) car cette ligne possède un système de détection de fluorescence X très performant (détecteur Canberra 30 éléments, résolu en énergie).

On rappelle que la spectroscopie EXAFS nécessite une qualité de signal plus élevée que la spectroscopie XANES, c'est-à-dire une bonne statistique de comptage des photons de fluorescence de l'élément cible correspondant à un rapport signal/bruit faible. Le temps d'acquisition du spectre EXAFS au seuil K du V de la Figure V-27 est de 2.5 heures.

A 5624 eV, les oscillations EXAFS sont perturbées par le saut d'absorption $L_{II}$ du Baryum (Ba) (Tableau V-9, Tableau V-11). On rappelle que la teneur en Ba des laitiers LAC est de 223 mg/kg (chapitre II). Cet « accident » affecte les hautes fréquences, ce qui se traduit par une perturbation des pics de la TF à grande distance. En revanche, les pics à courte distance (comme ceux de la première sphère de coordination) ne sont pas affectés et sont analysables. On note également que le saut d'absorption K du Cr perturbe le signal à plus hautes énergies (à 5989 eV, Figure V-27).

On peut donc seulement extraire les informations concernant la première sphère de coordination du V (i.e. distances V-O). Le spectre EXAFS est traité après un lissage de l'oscillation centrée autour de 5620 eV, affectée par le saut d'absorption $L_{II}$ du Ba (Figure V-27).

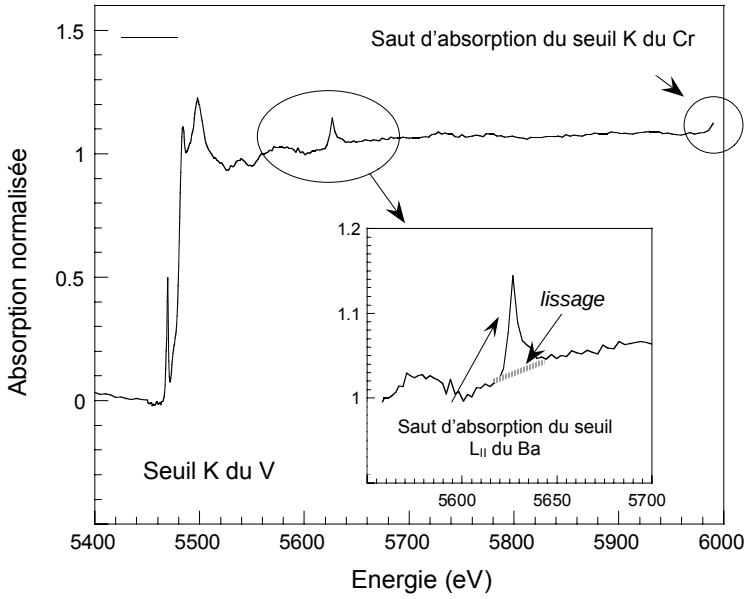



*Figure V-27 : Spectre XAS au seuil K du V du laitier LAC non altéré*

*Tableau V-11 : Seuils d'absorption dans la gamme d'énergie balayée lors de l'enregistrement du spectre EXAFS au seuil K du V*

| Energie (eV) | 5465 | 5624 | 5989 |
|---|---|---|---|
| Seuil d'absorption | Seuil K du V | Seuil $L_{II}$-Ba | Seuil K du Cr |

La fonction de distribution radiale (FDR), associée au spectre EXAFS au seuil K du V du laitier LAC non altéré, présente deux pics distincts (Figure V-28, (a)). Ces pics traduisent la présence d'atomes d'oxygène à deux distances différentes.

L'ajustement du spectre EXAFS partiel obtenu par TF inverse de ces deux pics (filtre [0.46-2.11 Å]) indique que les atomes de V sont entourés de 1.8 ± 0.4 atomes d'oxygène à 1.73 ± 0.02 Å et de 2.8 ± 0.6 atomes d'oxygène à 1.97 ± 0.02 Å (Figure V-28 (b) et Tableau V-12).

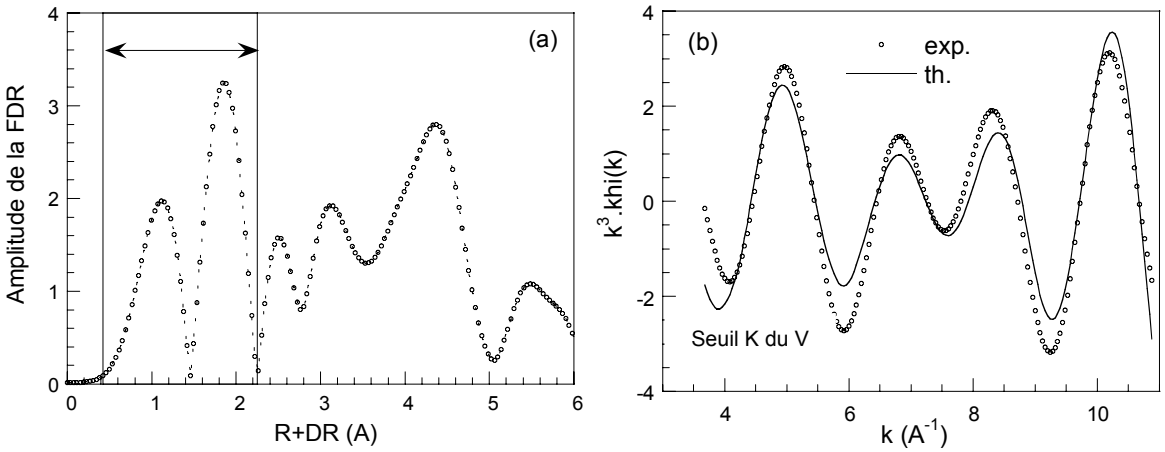



*Figure V-28 : (a) Pseudo fonction de distribution radiale (FDR) de laitier LAC non altéré et (b) ajustement du spectre EXAFS partiel du filtre [0.46-2.11 Å]*

*Tableau V-12 : Résultats de l'ajustements du spectre EXAFS partiel au seuil K du V (Figure V-28)*

| Couche atomique*** | R* (Å) (± 0.02 Å) | σ** (Å) (± 0.01 Å) | N* (± 20 %) | $\chi^2$ (n =1.5) |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta E_0$ = 4.5 ± 2 eV, $\Gamma$(V-O) = 1.13 ± 0.05 | | | | |
| V-O | 1.73 | 0.01 | 1.8 | 1.6 |
| V-O | 1.97 | 0.01 | 2.8 | |

**N : nombre de voisins à la distance R.*

***$\sigma$ : facteur de Debye Waller traduisant le désordre structural*

*Remarque* :

Les fonctions de phase et d'amplitude de l'onde (V-O), calculées théoriquement par le code FEFF (86), sont validées à l'aide de deux composés de références : Coulsonite ($FeV_2O_4$) et Cavansite ($Ca(VO)(Si_4O_{10}).H_2O$). Ces composés de références nous ont également permis de calibrer $\Delta E_0$ et $\Gamma_i$ de la paire atomique (V-O) (Tableau V-13).

*Tableau V-13 : Calibration de $\Delta E_0$ et $\Gamma_i$ à l'aide de composés de référence*

| Paire atomique | Composé de référence | $\Gamma_i$ ± 0.05 | $\Delta E_0$ ± 2 (eV) |
|---|---|---|---|
| V(III)-O | Coulsonite | 0.96 | 2.4 |
| V(IV)-O | Cavansite | 1.13 | -0.3 |

Nous avons montré ci-dessus que les distances (V-O) permettaient d'identifier le degré d'oxydation et la symétrie du V. Les distances (V-O) autour des atomes de V dans les laitiers LAC non altérés sont caractéristiques de deux formes différentes de V (i.e. valence et symmétrie du V).

La distance (V-O) courte, de 1.73 ± 0.02 Å, est caractéristique du V(V) tétraédrique et la distance (V-O) plus grande, de 1.97 ± 0.02 Å, est caractéristique du V(III) octaédrique (Tableau V-10). Les résultats de la simulation EXAFS nous permettent donc de confirmer la coexistence du V(III) octaédrique et du V(V) tétraédrique dans les laitiers LAC non altérés.

On peut également poser l'hypothèse que le V se répartit équitablement entre ses deux degrés d'oxydation. En effet, les résultats de l'ajustement traduisent la présence de 50% de sites tétraédriques et de 50% de sites octaédriques, c'est-à-dire que 50 % des atomes de V sont entourés de 4 atomes d'oxygène et que les 50 % restants sont entourés de 6 atomes d'oxygène. Le signal EXAFS apporte une information globale sur l'environnement atomique du V dans les laitiers LAC. Il définit donc la première sphère de coordination du V par environ 2 atomes d'oxygène à une courte distance (1.8 ± 0.4 atomes d'oxygène à 1.73 ± 0.02 Å) et environ 3 atomes d'oxygène à une distance plus grande (2.8 ± 0.6 atomes d'oxygène à 1.97 ± 0.02 Å).

Le V est donc présent dans les laitiers LAC sous deux formes très différentes, qui présentent des caractéristiques opposées, à savoir le V(III) qui est peu toxique et peu mobile et le V(V) qui est la forme la plus toxique et la plus mobile.

La spectroscopie EXAFS au seuil K du V nous a permis d'identifier la première sphère de coordination du V dans les laitiers LAC non altérés. Malheureusement, la qualité du spectre ne nous permet pas d'étudier les sphères de coordination suivantes (i.e. l'environnement atomique à plus grandes distances du V). L'identification de la phase porteuse du V devra donc s'appuyer sur d'autres techniques.

### 2.2 Phase porteuse du vanadium

La µ-XRF a été utilisée afin de déterminer la distribution du V(III) et V(V) dans les laitiers LAC non altérés et d'identifier sa (ou ses) phase(s) porteuse(s).

La détection du V par µ-XRF est délicate car la teneur en V des laitiers LAC est faible (690 mg/kg). De plus, la raie de fluorescence K$\beta$ du Ti (4933 eV) et la raie K$\alpha$ du V (4950 eV) se superposent (Tableau V-9). On rappelle que la résolution en énergie du détecteur EDS de la µ-XRF est de 145 eV pour la raie K$\alpha$ du Mn et que la teneur en Ti des laitiers LAC non altérés est de 5024 mg/kg, soit presque 10 fois supérieure à celle du V. Il est donc difficile d'identifier la présence de V à de faibles teneurs dans une matrice riche en Ti (i.e. V dans les laitiers LAC) (Figure V-29).

La raie de fluorescence la plus intense de la série K est la raie K$\alpha$ et l'intensité de la raie K$\beta$ représente environ 20% de celle de la raie K$\alpha$. Le rapport des intensités des raies K$\beta$/K$\alpha$ du Ti peut donc aider à identifier la présence de V (Figure V-29 et Tableau V-14).

Par exemple, le pic qui apparaît vers 4940 eV sur le spectre MP22 correspond à la seule raie Kβ du Ti (Ti(Kβ)/Ti(Kα) < 0.2). Par contre, les pics vers 4940 eV des spectres MP42 et MP59 résultent de la superposition de la raie Kβ du Ti et de la raie Kα du V. Le rapport des intensités des raies Ti(Kβ)/Ti(Kα) est largement supérieur à 0.2 ((Ti(Kβ)/Ti(Kα) = 0.8 et 0.54).

En revanche, il est plus difficile d'affirmer que la raie Kα du V est présente sur les spectres MP89 et MP 46. En effet, le rapport des intensités des raies Ti(Kβ)/Ti(Kα) est seulement légèrement supérieur à 0.2 ((Ti(Kβ)/Ti(Kα) ≈ 0.4).

Ainsi seuls quelques spectres µ-XRF indiquent directement et sans ambiguïté la présence du V.

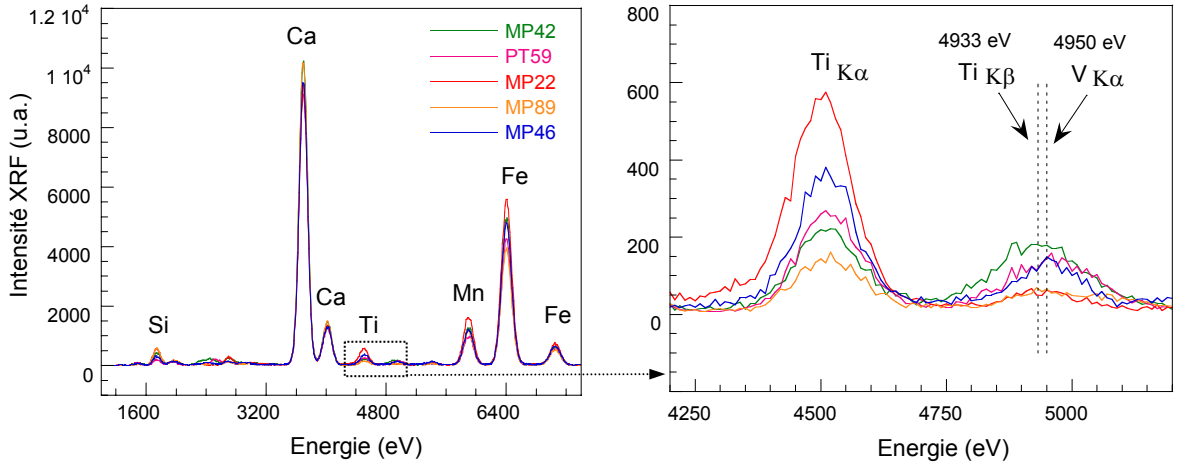



*Figure V-29 : Spectres de µ-XRF enregistrés sur une section d'un grain de laitier LAC non altéré (faisceau de 10 µm, 15 kV et temps de comptage de 1000 s)*

*Tableau V-14 : Rapports des intensités XRF des raies Kβ et Kα du Ti*

| N° spectre* | MP42 | MP59 | MP22 | MP89 | MP46 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ti(Kβ)/Ti(Kα) | 0.80 | 0.54 | 0.12 | 0.43 | 0.38 |

** Spectres enregistrés par µ-XRF (Figure V-29)*

De plus, on rappelle que la µ-XRF « sonde » un volume d'échantillon qui peut contenir plusieurs des phases minéralogiques formant le laitier LAC (voir chapitre II). Ainsi, les spectres MP42 et MP59 traduisent la composition chimique de la phase porteuse du V ainsi que celles des phases minéralogiques voisines (taille du faisceau X incident de 10 µm). On observe sur ces spectres la présence de Si, Ca, Mn et Fe (Figure V-29). Or ces éléments ne sont pas présents simultanément dans les mêmes phases minéralogiques (par exemple, le Si est exclusivement présent dans la Larnite, il n'est donc pas associé à une phase riche en Fe) (voir chapitre IV).

Afin d'identifier la phase porteuse du V, nous avons donc eu recours à l'analyse statistique des spectres de µ-XRF par SIMPLISMA (143 spectres enregistrés avec le faisceau de 10 µm balayant

aléatoirement la totalité d'une section d'un grain de laitier LAC de plusieurs centimètres non altéré, temps de comptage 1000 s, 15 kV) (voir chapitre IV).

Les spectres extraits précédemment de cette matrice de données par SIMPLISMA ne présentaient pas de pic caractéristique de la raie K$\alpha$ du V (Figure V-6). Le Tableau V-15 récapitule les « variables pures » que nous avions sélectionnées et les correspondances entre ces « variables pures » et les trois principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC.

On décide donc de sélectionner comme « variable pure » supplémentaire, l'énergie de la raie de fluorescence K$\alpha$ du V. L'objectif visé est d'extraire un spectre indiquant la nature de la phase porteuse du V.

*Tableau V-15 : Variables pures sélectionnées pour l'analyse SIMPLISMA*

| Phase | | Variable pure : raie K$\alpha$ |
|---|---|---|
| Larnite | $Ca_2SiO_4$ + P en impureté | Si |
| Brownmillerite | $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ + Ti, S en impureté | Ti, S |
| Solution solide (Wustite) | (Fe, Mn, Mg, Ca)O | Mn |

Le spectre extrait à partir de la « variable pure V » est bien résolu ( > 0). Il indique que le V est associé à une phase riche en Ca, Fe et Al (Figure V-30). La phase porteuse du V semble donc être la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$).

Cependant, la Brownmillerite est également la phase qui concentre le Ti des laitiers LAC. Il faut donc s'assurer que le pic à 4950 eV du spectre extrait à partir de la « variable pure V », correspond bien à la raie de fluorescence K$\alpha$ du V, et non à la raie K$\beta$ du Ti.

La Figure V-31 montre les contributions des spectres extraits à partir des « variables pures Ti et V » pour chacun des spectres enregistrés (indexés de 1 à 143). Les contributions de chacun des deux spectres extraits ne se superposent pas. Le pic à 4950 eV n'est donc pas strictement corrélé à la raie K$\alpha$ du Ti. Ce résultat est important car il confirme la présence du V (raie K$\alpha$ du V) sur le spectre extrait à partir de la « variable pure V » (Figure V-30).

Les flèches bleues de la Figure V-31 indiquent les spectres expérimentaux pour lesquels la contribution du spectre extrait à partir de la « variable pure V » est majoritaire et supérieure à celle du spectre extrait à partir de la « variable pure Ti ». Il s'agit bien des spectres expérimentaux présentant un rapport d'intensités des raies Ti(K$\beta$)/Ti(K$\alpha$) élevé (ex. MP42, MP59) (Figure V-31 et Tableau V-14).

Les flèches noires de la Figure V-31 indiquent les autres spectres expérimentaux, présentés sur la Figure V-29. Les spectres µ-XRF expérimentaux ayant un rapport d'intensités Ti(K$\beta$)/Ti(K$\alpha$) faible présente une forte contribution du spectre extrait à partir de la « variable pure Ti » (MP22).

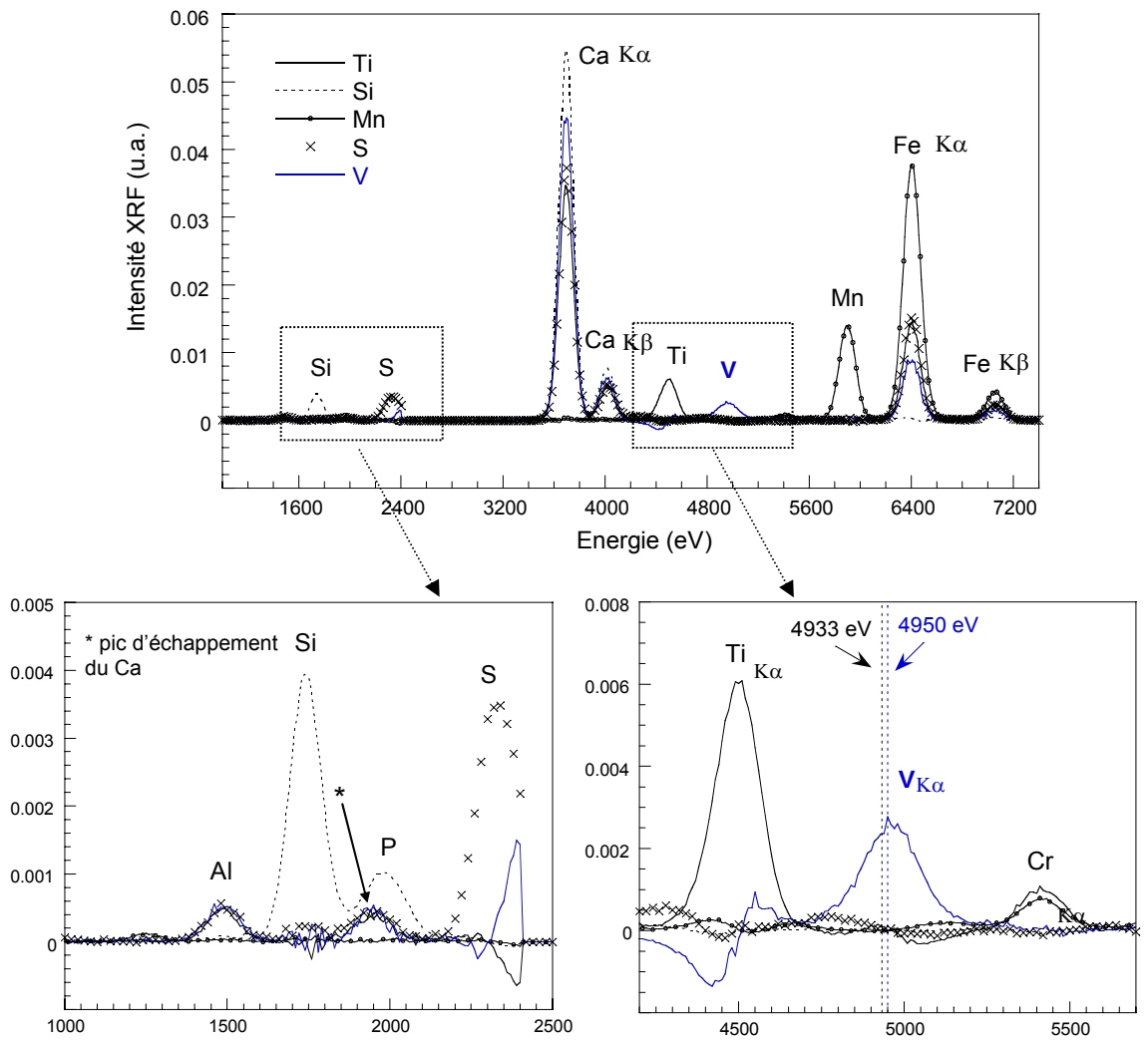



*Figure V-30 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir des « variables pures » Ti, Si, Mn, S et V (les correspondances entre les « variables pures » (VP) et les phases minéralogiques sont indiquées dans le Tableau V-15)*

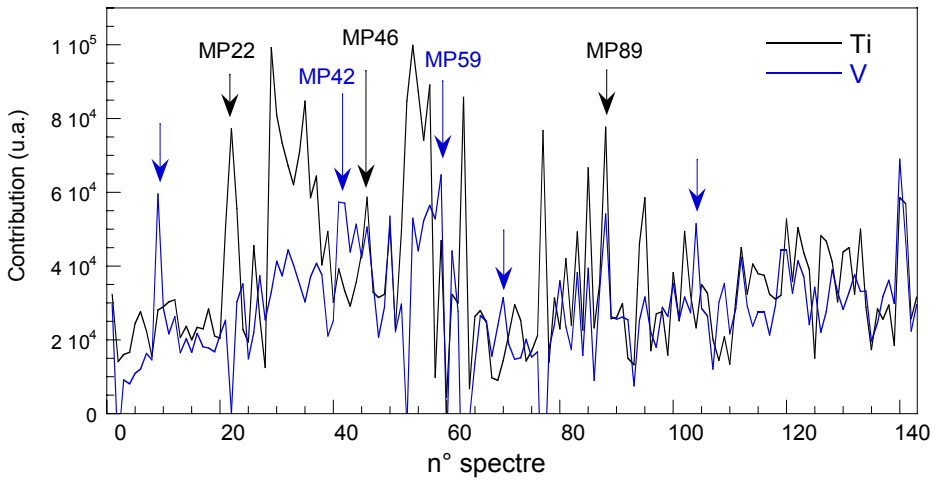



*Figure V-31 : Contributions des spectres extraits à partir des « variables pures » Ti et V*

L'analyse des spectres de µ-XRF par SIMPLISMA permet donc de s'affranchir des difficultés de détection liées aux faibles teneurs d'un élément et à la superposition des raies de fluorescence de deux éléments différents. Le cas du V dans les laitiers LAC illustre bien les performances de cette méthode d'analyse. Un de ses atouts majeurs est la possibilité pour l'expérimentateur de choisir lui-même les « variables pures ». Ainsi, nous avons pu sélectionner les raies de fluorescence K$\alpha$ du Ti et du V comme variables pures, et « décorréler » ces deux éléments.

La µ-XRF couplée à l'analyse SIMPLISMA ; nous a permis d'identifier la distribution du V(III) et du V(V) au sein des laitiers LAC non altérés. La phase porteuse de cet élément trace semble être la Brownmillerite.

A notre connaissance, seule l'étude de Presslinger et al. (110) a également abordée la distribution du V dans les laitiers LAC. Les auteurs de cette étude ont réalisé des analyses à l'aide d'une microsonde électronique et ils ont mis en évidence que le V était principalement associé à une ferrite de calcium.

Mais, ils ont également observé qu'une partie du V était associé à la Larnite ($Ca_2SiO_4$) : les tétraèdres $VO_4^{3-}$ remplaceraient par substitution $SiO_4^{4-}$. Ils basent leurs conclusions sur les fortes similitudes entre les phosphates et les vanadates. Nos résultats diffèrent donc partiellement de ceux de cette étude. En effet, la Larnite de nos échantillons de laitiers LAC, ne contient pas de V.

### 2.3 Environnement atomique du vanadium

Après avoir identifié la phase porteuse du V, la question qui persiste concerne le mode de rétention du V(III) et du V(V) par la Brownmillerite. Cependant, nous avons vu précédemment que la qualité du spectre EXAFS au seuil K du V du laitier LAC ne nous permettait pas d'étudier la seconde sphère de coordination du V. Il est donc difficile d'identifier précisément l'environnement atomique du V dans les laitiers LAC non altérés (comme dans le cas du Cr).

On peut cependant poser l'hypothèse que le V est inséré dans le réseau cristallin de la Brownmillerite. En effet, Harringer et al. (216) ont montré que la ferrite de calcium ($Ca_2Fe_2O_5$) pouvait incorporer des atomes de V dans sa structure. Ils ont étudié la structure du composé de synthèse $Ca_{2-x}Fe_{2-x}V_xO_5$ (avec x = 0.8) et ont montré que le V pouvait remplacer par substitution les ions $Fe^{3+}$ des sites octaédriques et tétraédriques.

La substitution du Fe(III) des sites octaédriques par le V(III) (toujours de symétrie octaédrique) est commune : elle apparaît dans de nombreux minéraux naturels. Le V(III) remplace facilement le Fe trivalent car ces deux éléments ont un rayon ionique très proche : 0.078 nm pour $V^{3+}$ et 0.0785 nm pour $Fe^{3+}$ (139). De plus les distances caractéristiques de leur première sphère de coordination sont également très proches : 2.01(5) Å pour ($V^{3+}$-O) et 2.01(1) Å pour ($Fe^{3+}$-O) (76).

On peut donc supposer que le V(III) de symétrie octaédrique remplace préférentiellement les atomes de Fe(III) des sites octaédriques dans le réseau cristallin de la Brownmillerite.

D'après Harringer et al. (216), le V peut également occuper les sites tétraédriques de la Brownmillerite, après substitution du Fe(III). Pour des raisons de symétrie, on suppose donc que le V(V) tétraédrique occupe préférentiellement les sites cationiques tétraédriques. On peut également supposer que la

substitution partielle du Fe(III) ou de Al(III) des sites tétraédriques par le V(V) favorise la création de lacunes cationiques afin de maintenir l'électroneutralité du système (Brownmillerite).

A partir de ces hypothèses et en reprenant le bilan quantitatif établi au chapitre IV (paragraphe A.3.2), on peut décrire la Brownmillerite présente dans les laitiers LAC non altérés par la formule suivante : $Ca_2Fe_{1.182}Al_{0.6}Ti_{0.16}S_{0.025}Cr_{0.015}V_{0.018}O_5$. Comme pour le Cr, les teneurs en V (V(III) et V(IV)) dans la Brownmillerite sont très faibles. Cette formule reste donc approximative, mais elle nous permettra d'introduire une Brownmillerite, porteuse du Cr et du V, dans la base de données thermodynamiques utilisée lors de la modélisation géochimique (voir chapitre VI).

De plus, les faibles teneurs en V et en Cr dans la Brownmillerite nous autorisent à décrire la dissolution et la précipitation de cette Brownmillerite (contenant du Cr et du V en impuretés) par les constantes thermodynamiques décrivant une Brownmillerite « pure » (voir chapitre VI).

## 3. Comportement du vanadium au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation

Après s'être intéressée à la spéciation du V dans les laitiers LAC non altérés, notre étude se porte sur l'évolution de la spéciation du V au cours de la lixiviation. L'objectif visé est d'identifier les mécanismes moléculaires qui contrôlent le relargage du V. On peut supposer que le V(III) et le V(V) présentent un comportement différent.

### 3.1 Evolution du degré d'oxydation du vanadium

#### *3.1.1 Analyses globales (XANES) : évolution du degré d'oxydation moyen*

Le degré d'oxydation contrôle fortement la mobilité et la toxicité du V. C'est pourquoi, comme dans le cas du Cr, il est important de suivre l'évolution du degré d'oxydation du V au sein même des laitiers LAC lors de la lixiviation.

Les spectres XANES au seuil K du V, des couches altérées d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-leachcrete et d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre, ont été enregistrés en mode fluorescence sur la ligne de lumière BL 11.1 (Elettra, Triestre, Italie) (Figure V-32, (b)) et sur la ligne de lumière FAME (30b, ESRF, Grenoble) (Figure V-32, (c, d)). Ces spectres sont comparés à celui du laitier LAC non altéré, enregistré sur la ligne de lumière BL 11.1 (Elettra, Triestre, Italie) (Figure V-32, (a)).

*Remarque* : Il est difficile de normaliser le spectre XANES de la **couche altérée du grain lixivié en laboratoire** (Figure V-32, (d)). Un effet de matrice ainsi qu'une perte de linéarité du signal ($I_0/I_{fluo}$) affectent ce spectre XANES. Les très faibles teneurs en V de cet échantillon sont à l'origine de ces perturbations. L'analyse quantitative du prépic de ce spectre (aire, centroïde) ne peut donc pas être réalisée rigoureusement.

Les prépics des spectre XANES de la **couche altérée du laitier LAC vieilli en lysimètre** sont extraits par une fonction arc-tangente puis décomposés en plusieurs pics distincts (suivant la méthodologie présentée au chapitre II) (Figure V-32, (B)). Les caractéristiques des prépics sont ensuite reportées sur la Figure V-33 et comparées aux composés de références (cercles blancs).

Les spectres XANES de la Figure V-32, (A) ont été enregistrés sur deux lignes de lumières différentes pour des raisons de disponibilité : (a) et (b) sur la ligne BL 11.1 (Elettra, Triestre, Italie) et (c) et (d) sur la ligne FAME (30b, ESRF, Grenoble). Ces deux lignes possèdent un monochromateur différent, qui diffère par la nature de ses cristaux : Si-(111) pour BL 11.1 et Si-(220) pour FAME. La résolution en énergie varie donc pour les différents spectres XANES. On peut cependant comparer les caractéristiques de leurs prépics car la méthodologie utilisée comprend une étape de normalisation qui permet de s'affranchir des différences de résolution en énergie (Tableau V-16) (pour plus de détails, consulter l'article en annexe 2.1).

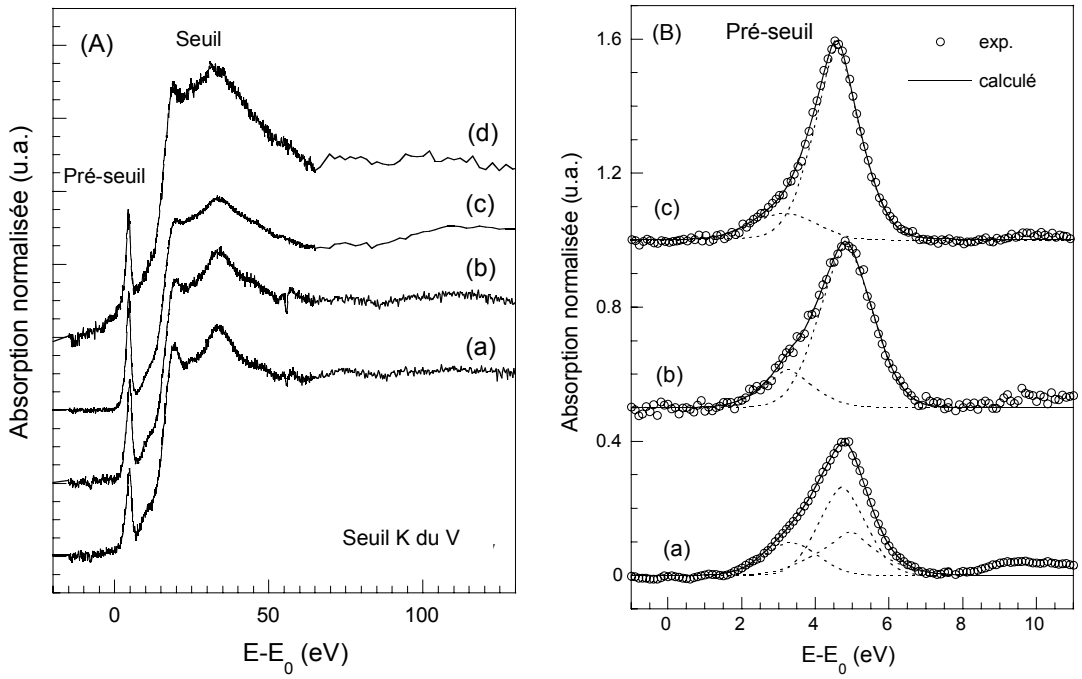



*Figure V-32 : Spectres XANES au seuil K du V (a) du laitier LAC non altéré, (b, c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre et (d) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete*

*Tableau V-16 : Caractéristiques des prépics des spectres XANES de la Figure V-32*

| Laitier LAC | Ligne expérimentale | Caractéristiques du prépic | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Centroïde (eV) | Aire totale | Aire normalisée* |
| Non altéré | BL-11.1, Elettra | 4.29 | 0.9 | 0.37 |
| Couche altérée (lysimètre) | BL-11.1, Elettra | 4.54 | 1.08 | 0.45 |
| | FAME, ESRF | 4.36 | 1.13 | 0.44 |

** par rapport à l'aire totale du prépic du spectre XANES de la Vanadinite*

La Figure V-33 montre l'évolution du degré d'oxydation moyen et de symétrie moyenne du V lors de **l'altération des laitiers LAC en lysimètre**. Les coordonnées de cet échantillon (aire normalisée et centroïde du prépic) se déplacent légèrement vers le pôle $^{(4)}V^{5+}$. Il semble donc que la proportion de V(III) octaédrique diminue au cours de la lixiviation au profit du V(V) tétraédrique.

Ces mesures XANES nous indiquent une augmentation du degré d'oxydation moyen du V au cours de la lixiviation. Cependant, cette variation est faible car la spectroscopie XANES apporte une information globale sur le degré d'oxydation du V dans l'échantillon analysé (préalablement finement broyé afin d'assurer une bonne homogénéité, puis pastillé).

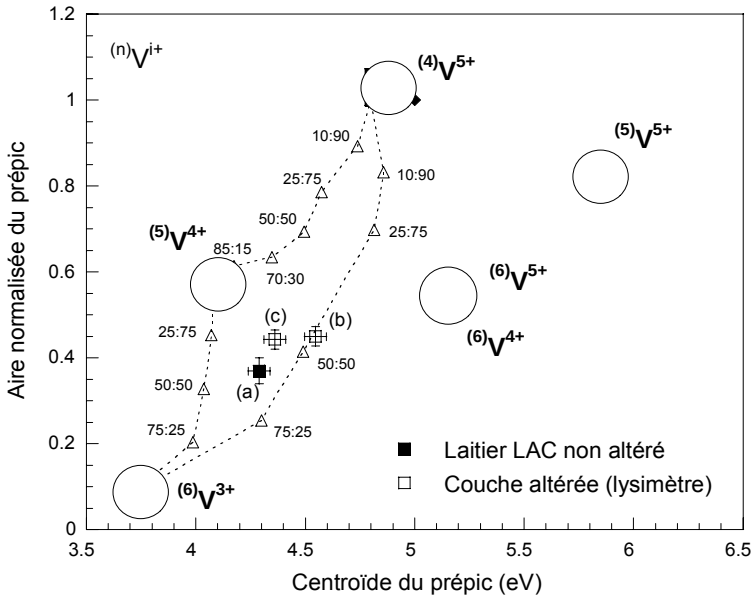



*Figure V-33 : Evolution du degré d'oxydation et de la symétrie du V au cours de l'altération en lysimètre (n, symétrie et i, valence du V) (a) Laitier LAC non altéré, (b, c) Couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 637 jours en lysimètre.*

### *3.1.2 Microanalyses (µ-XANES) : distribution du degré d'oxydation*

Afin d'identifier plus précisément l'oxydation du V au cours de la lixiviation, des microanalyses ont été réalisées. Des spectres de µ-XANES ont été enregistrés au seuil K du V (en mode fluorescence) sur la ligne de lumière ID21 (ESRF, Grenoble). On rappelle que cette ligne de lumière se caractérise par une importante focalisation du faisceau incident. La taille du faisceau atteint 0.35×1 µm.

Comme pour le Cr, la difficulté de ces mesures réside dans l'identification préalable par µ-SXRF de zones enrichies en V (ROI, Region Of Interest) permettant d'enregistrer un spectre µ-XANES avec un rapport signal/bruit correct. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la détection du V par fluorescence X est délicate car elle peut être « masquée » par la présence de Ti. Nous avons optimisé cette recherche en calculant les cartes de répartition du ratio des intensités de fluorescence V(K$\alpha$)/Ti(K$\alpha$) (enregistrées par µ-SXRF). L'objectif était alors de localiser des zones présentant un ratio V(K$\alpha$)/Ti(K$\alpha$) élevé, c'est-à-dire enrichies en V et appauvries en Ti. Le faisceau X incident a

ensuite été pointé sur ces différentes zones d'une section d'un **grain de laitier LAC lixivié en CTG-Leachcrete et vieilli en lysimètre** (Figure V-34, (b, c)).

Les différents spectres de µ-XANES au seuil K du V enregistrés dans les zones altérées et dans le cœur des grains non altérés sont présentés sur la Figure V-34, (a). On observe de fortes variations entre les différents spectres. L'intensité du prépic augmente fortement du cœur du grain non altéré vers les zones altérées, alors que la raie blanche diminue.

Afin de quantifier ces variations en terme de degré d'oxydation et de symétrie du V, les prépics de ces spectres de µ-XANES ont été analysés (étapes d'extraction et de déconvolution) (Figure V-35 et Tableau V-17), toujours suivant la même méthodologie (présentée au chapitre II et en annexe 2.1). Puis les caractéristiques des prépics (centroïde et aire normalisée) sont comparées aux composés de référence (cercles blancs de la Figure V-36).

Cette approche indique clairement une oxydation du V au cours de la lixiviation, qui s'accompagne d'une perte de symétrie (Figure V-36). Dans les zones non altérées, le V est majoritairement trivalent et de symétrie octaédrique (ROI 4-6). On rappelle que les triangles blancs représentent des courbes de mélanges théoriques.

Ce V(III) est ensuite oxydé en V(V) au cours de la lixiviation. Le V est donc majoritairement pentavalent et de symétrie tétraédrique dans les régions altérées (ROI 1, 2 et 9). Enfin, dans les zones intermédiaires (ROI 3, 7 et 8), les prépics des spectres µ-XANES présentent des caractéristiques proches de celles du prépic du spectre XANES du laitier LAC non altéré. Cela signifie que le V(III) et le V(V) coexistent dans ces zones.

Ces résultats sont observés pour le grain de laitier LAC lixivié en laboratoire (CTG-Leachcrete) et pour celui vieilli en lysimètre. On identifie donc **à l'échelle du grain élémentaire** un comportement similaire du V (oxydation du V(III) en V(V)) lors de la lixiviation des laitiers LAC en laboratoire ou à l'échelle pilote (lysimètre), plus proche des conditions réelles d'exposition sur site.

Le temps d'acquisition d'un spectre µ-XANES est élevé (4000 s, soit 67 min). Le nombre de spectres de µ-XANES enregistrés a donc été limité. Seules quelques zones très ponctuelles (0.35×1 µm) ont pu être analysées. L'interprétation des résultats de ces microanalyses peut donc être délicate.

Cependant, les résultats des analyses globales (XANES, grain vieilli en lysimètre) et des microanalyses (µ-XANES, grain vieilli en lysimètre et lixivié en CTG-Leachcrete) sont cohérents. Le couplage de ces deux techniques nous permet donc de valider l'oxydation du V(III) octaédrique en V(V) tétraédrique au sein même du laitier LAC, lors de la lixiviation.

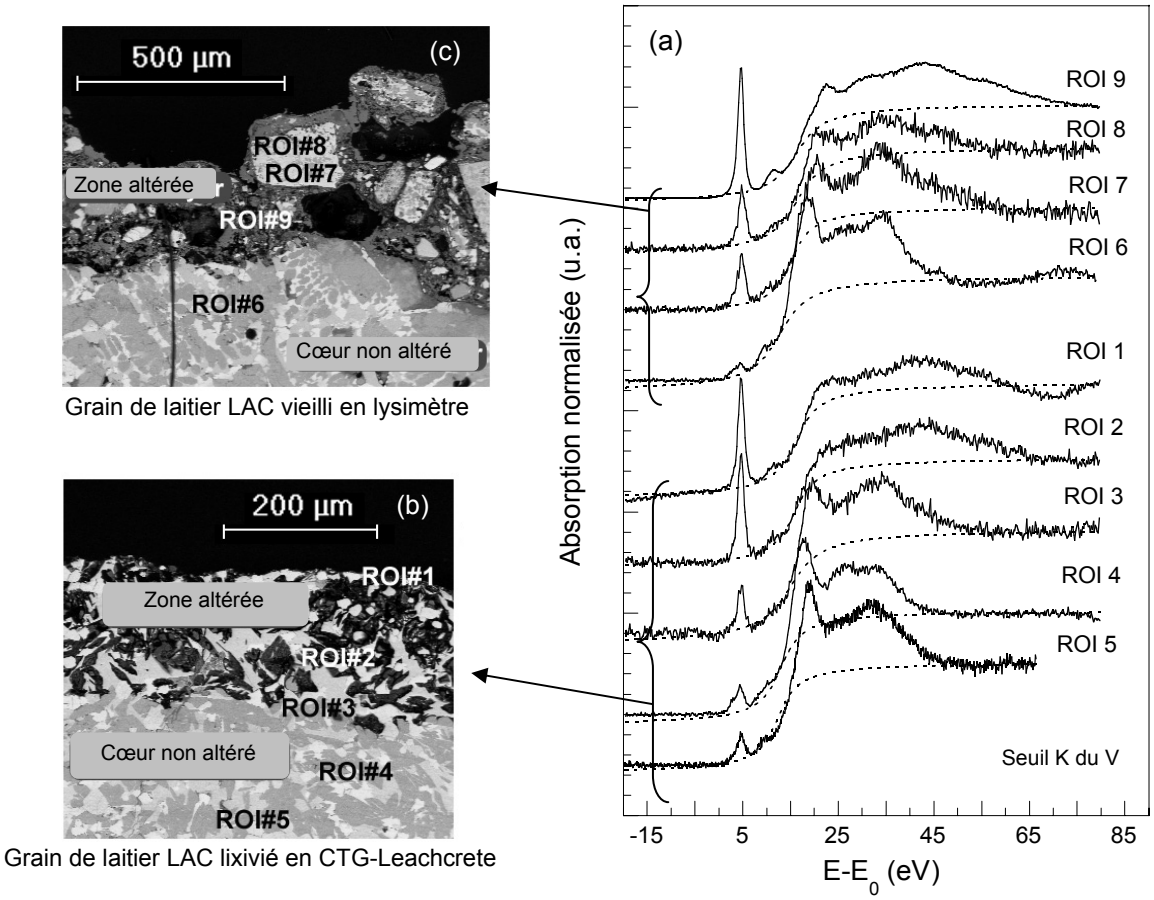



*Figure V-34 : (a) Spectres µ-XANES au seuil K du V enregistrés sur une section d'un grain de laitier LAC (b) lixivié en laboratoire (ROI 1-5) et (c) vieilli en lysimètre (ROI 6-9)*

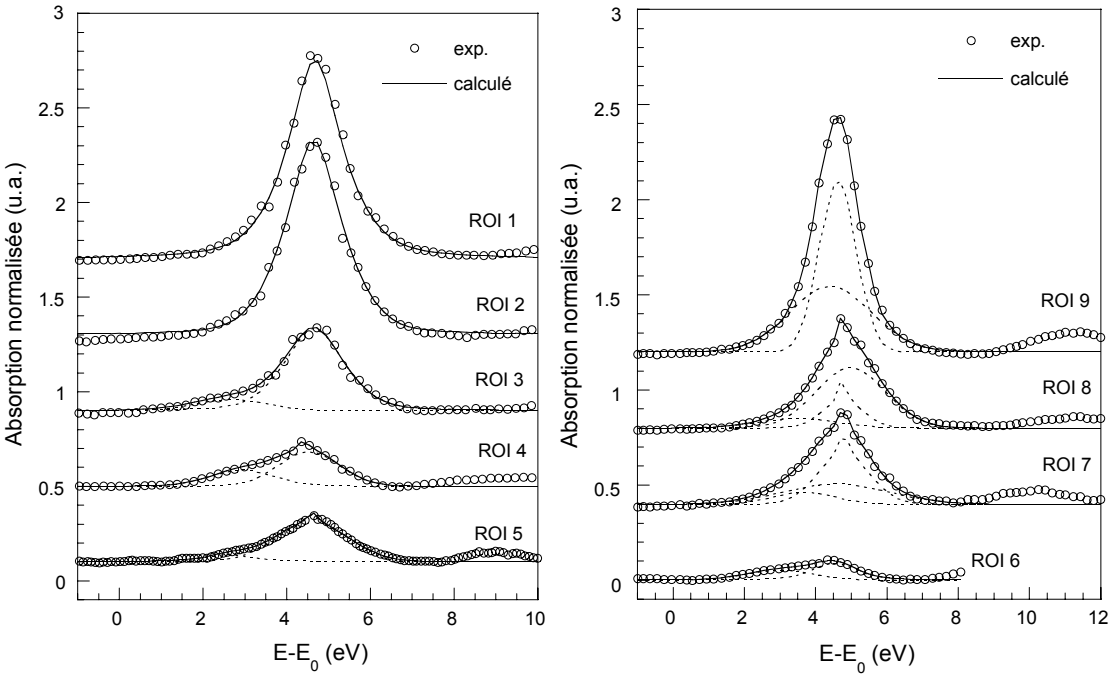



*Figure V-35 : Décomposition des prépics à l'aide de fonctions Pseudo-Voigt (Figure V-34)*

*Tableau V-17 : Caractéristiques des prépics des spectres µ-XANES de la Figure V-34*

| Laitier LAC | Caractéristiques du prépic | | |
|---|---|---|---|
| | Centroïde (eV) | Aire totale | Aire normalisée* |
| Lixiviation en CTG-Leachcrete | | | |
| ROI 1 | 4.8 | 2.17 | 0.85 |
| ROI 2 | 4.7 | 1.92 | 0.75 |
| ROI 3 | 4.5 | 0.96 | 0.38 |
| ROI 4 | 4.1 | 0.52 | 0.20 |
| ROI 5 | 4.3 | 0.56 | 0.22 |
| Lixiviation en lysimètre | | | |
| ROI 6 | 4.0 | 0.30 | 0.12 |
| ROI 7 | 4.3 | 1.10 | 0.43 |
| ROI 8 | 4.6 | 1.16 | 0.45 |
| ROI 9 | 4.7 | 2.24 | 0.88 |

** par rapport à l'aire totale du prépic du spectre XANES de la Vanadinite*

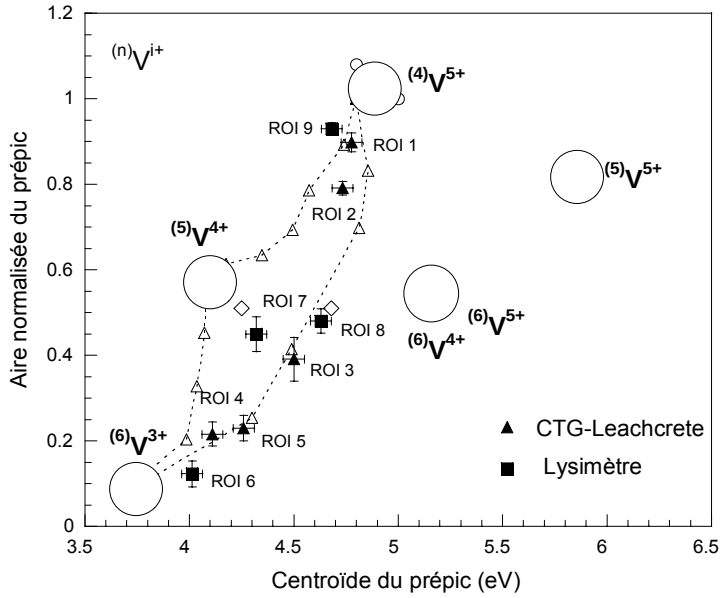



*Figure V-36 : Distribution du degré d'oxydation et de la symétrie du V du cœur du grain non altéré (ROI 4-6) vers la zone altérée d'un grain de laitier LAC lixivié en CTG-Leachcrete (ROI 1-3) ou en lysimètre (ROI 7-9)) (n, symétrie et i, valence du V). Les triangles représentent des courbes de mélanges théoriques.*

L'oxydation du V(III) en V(V) dans les zones altérées des laitiers LAC est favorisée par les conditions du milieu (pH et Redox). En effet, en milieu basique et faiblement oxydant (conditions des tests de lixiviation, voir chapitre II), le V est stable sous forme pentavalente (Figure V-19). De plus, l'oxydation du V(III) en V(V) est une réaction rapide (217). Cette oxydation s'observe également en milieu naturel. Schindler et al. (75,76) précisent que les minéraux contenant du V(IV) et du V(V) sont très souvent des minéraux secondaires formés après oxydation de minéraux primaires contenant du V(III).

*Remarque* : Les résultats de µ-XANES au seuil K du V sont également présentés et discutés dans l'article publié dans *The Journal of Physical Chemistry B*. Cet article est disponible en intégralité dans l'annexe 2.1.

### 3.2 Mobilité du vanadium au sein de sa phase porteuse

Des spectres de µ-XRF (faisceau de 10 µm, 15 kV et temps de comptage de 1000 s) ont été enregistrés en pointant le faisceau incident dans la zone altérée d'un grain de **laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete** (voir chapitre IV, Figure IV-34). L'objectif était d'identifier le comportement du V lors de l'altération de sa phase porteuse.

Ces spectres ont ensuite été analysés par SIMPLISMA en suivant la même démarche que précédemment pour le laitier LAC non altéré (Figure V-30). Les spectre extraits à partir de la « variable pure V » pour le laitier LAC non altéré et pour la zone altérée du grain de laitier LAC lixivié en laboratoire sont comparés sur la Figure V-37. Ces spectres sont composés d'intenses raies K de fluorescence du Ca et du Fe. Ils sont donc caractéristiques de la Brownmillerite.

Le spectre extrait à partir de l'ensemble des spectres µ-XRF mesurés dans la zone altérée voit l'intensité de sa raie K$\alpha$ du V diminuer fortement, et celle de sa raie K$\alpha$ de l'Al disparaître. Ce résultat indique que la proportion de V associée à la Brownmillerite dans la zone altérée est plus faible que la proportion de V associée à la Brownmillerite dans les zones non altérées. Le V présent comme impuretés dans la Brownmillerite est donc mobile au cours de la lixiviation.

De part son rayon ionique et sa charge, le V(V) tétraédrique est plutôt instable dans les sites tétraédriques de la Brownmillerite initialement occupés par Fe(III) ou Al(III). Le V(III) octaédrique est au contraire très stable car il présente de fortes similitudes en terme de charge et de rayon ionique avec les ions $Fe^{3+}$ qui occupent les sites octaédriques de la Brownmillerite.

On peut donc supposer que le V(V) est plus mobile que le V(III), et qu'il est préférentiellement relargué (par rapport au V(III) très stable). Or, nous avons montré que la lixiviation s'accompagne d'une augmentation du ratio V(V)/V(III). Cette oxydation du V(III) en V(V) s'accompagne d'une perte de symétrie (d'octaédrique à tétraédrique) qui provoquerait la déstabilisation du V au sein de sa phase porteuse, et serait donc à l'origine de la mobilité de cet élément.

*Remarque* : Ce résultat indique à nouveau que la Brownmillerite subit une dissolution incongruente et qu'elle perd préférentiellement ses atomes d'Al (ce qui est cohérent avec les résultats du chapitre IV).

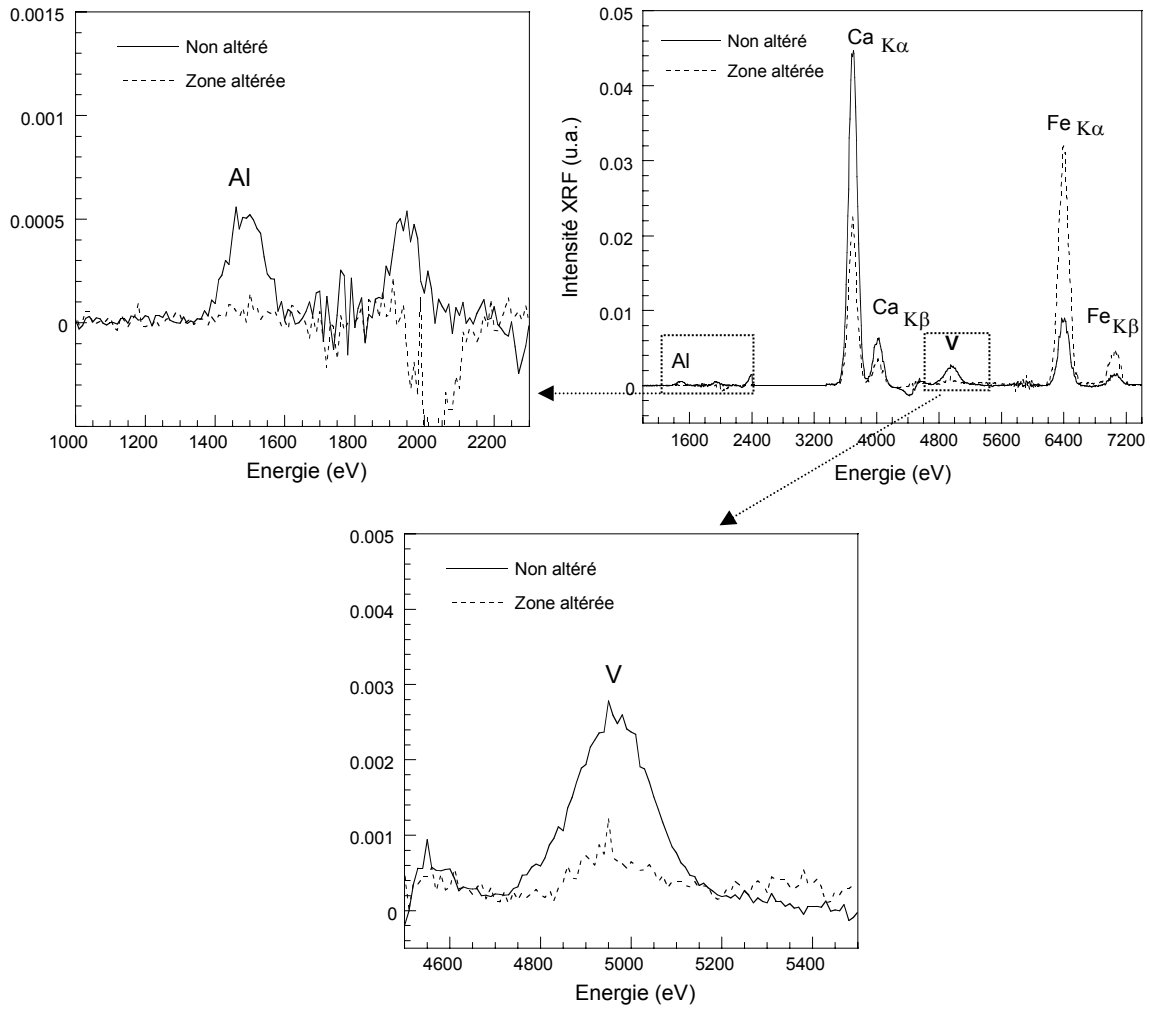



*Figure V-37 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir de la « variable pure V »*

## 4. Synthèse

Les analyses réalisées nous ont permis d'identifier, à l'échelle minérale et à l'échelle du grain élémentaire (échelle micrométrique et centimétrique), les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la lixiviation des laitiers LAC qui permettent d'expliquer le comportement du V.

A l'issue de notre étude structurale, nous pouvons proposer un schéma décrivant le comportement du V, à l'échelle moléculaire, au cœur même des laitiers LAC, lors des essais de lixiviation dynamique en laboratoire (CTG-Leachcrete), ainsi que dans le lysimètre (Figure V-38). En effet, nos résultats n'ont pas révélé de différences, **à l'échelle étudiée** (échelle du grain de laitier LAC, centimétrique), entre les mécanismes réactionnels contrôlant le comportement à la lixiviation du V en laboratoire et en lysimètre.

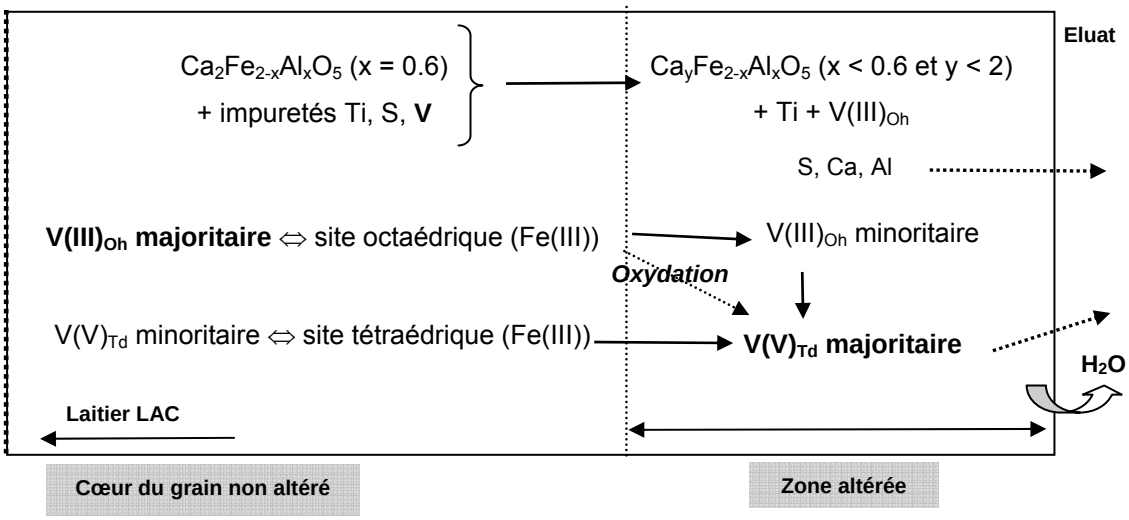



*Figure V-38 : Comportement du V au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation*

Dans les laitiers LAC non altérés, le V(III) et le V(V) coexistent, mais le V(III) reste majoritaire. On peut poser comme hypothèse que le V(III) et le V(V) sont tous deux insérés dans le réseau cristallin de la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) par substitution du Fe(III). Cependant, ils peuvent occuper des sites différents du fait de leur symétrie :

- le V(III) octaédrique occupe préférentiellement les sites octaédriques
- le V(V) tétraédrique occupe préférentiellement les sites tétraédriques

Le V(III) octaédrique est alors stable car il présente de fortes similitudes en terme de charge et de rayon ionique avec les ions $Fe^{3+}$ qui occupent les sites octaédriques de la Brownmillerite. Au contraire, de part son rayon ionique et sa charge, le V(V) est plutôt instable.

Le comportement du V lors de la lixiviation semble être contrôlé par les conditions Redox du milieu. En effet, l'oxydation du V(III) octaédrique en V(V) tétraédrique au cours de la lixiviation est à l'origine de sa forte mobilité.

Cette réaction d'oxydation s'accompagne d'une perte de symétrie du V (octaédrique à tétraédrique) qui conduit à une déstabilisation du V inséré dans la Brownmillerite, et expliquerait sa mobilité. En effet, la µ-XRF couplée à l'analyse SIMPLISMA a révélé que la teneur en V de la Brownmillerite diminuait au cours de la lixiviation des laitiers LAC, en laboratoire et en lysimètre.

A l'échelle du laboratoire (test de lixiviation dynamique), le V ainsi mis en solution n'est immobilisé par aucune phase secondaire et il est relargué. En effet, le dosage des éluats a montré un relargage relativement important du V. Les couches altérées des grains de laitier LAC lixiviés en laboratoire sont alors appauvries en V, qui est majoritairement pentavalent (sa forme la plus toxique).

Au contraire, les teneurs en V des éluats prélevés à la base du lysimètre, sont très faibles. Elles indiquent un faible relargage du V lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre. Les mécanismes

réactionnels **à l'échelle minérale** élémentaire traduisent pourtant une mobilité du V (comme à l'échelle du laboratoire).

Les conditions hydrodynamiques à l'échelle du lysimètre (**échelle métrique**) peuvent être à l'origine du faible relargage du V. En effet, le très faible rapport L/S, l'écoulement non régulier de la solution lixiviante (la pluie) entre les grains et les conditions de non saturation autorisant la circulation de flux gazeux dans le lysimètre ($CO_2$ et $O_2$ atmosphérique) peuvent expliquer le faible relargage du V.

On peut poser l'hypothèse que la couche de Calcite qui se forme à la surface des grains de laitiers LAC limite la diffusion du V.

On peut également proposer une analogie entre le comportement du V et celui du P. On rappelle que les vanadates mononucléaires présentent des caractéristiques proches de celles des phosphates et que le P est retenu dans les zones altérées des grains de laitier LAC (voir chapitre IV).

On peut également rappeler que le V(V) en solution forme des espèces polynucléaires à partir d'une concentration critique très faible ($10^{-5}$ M) (pyrovanadates à pH > 12) (voir chapitre V). Dans le lysimètre, la force ionique des éluats (l'eau qui recouvre les grains de laitiers LAC) est très élevée à cause du rapport L/S très faible. On peut donc poser comme autre hypothèse que la formation de polyvanadates limite les teneurs de V en solution.

# CHAPITRE VI

# MODELISATION GEOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES LAITIERS LAC

# CHAPITRE VI. MODELISATION GEOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES LAITIERS LAC

## INTRODUCTION

La dernière partie de cette thèse aborde la modélisation géochimique à l'aide du code de calcul CHESS (24) (code de spéciation géochimique), et plus précisément la construction d'un modèle décrivant le comportement à la lixiviation des laitiers LAC et traduisant les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Avant de pouvoir prétendre à la prédiction du comportement à la lixiviation des laitiers LAC en conditions réelles d'exposition, à des échelles spatiales et de temps différentes (extrapolation du modèle), une étape d'initialisation et de validation du modèle **à l'échelle du laboratoire** est indispensable. Il s'agit d'une démarche réversible :

- le modèle géochimique est construit puis validé à partir de résultats expérimentaux
- le modèle géochimique permet également de tester puis de valider ou d'infirmer des hypothèses expérimentales

Dans le cadre de cette étude, la modélisation géochimique est un outil complémentaire de l'étude expérimentale qui peut aider à lever des incertitudes sur les mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation des laitiers LAC.

La construction du modèle géochimique se base sur les données acquises lors de l'étude cristallochimique des laitiers LAC avant et après lixiviation, à savoir l'évolution minéralogique des laitiers LAC au cours de la lixiviation (i.e. l'altération des phases primaires et la formation de phases secondaires) et la spéciation du Cr et du V (i.e. degré d'oxydation et nature des phases porteuses).

Cette étude expérimentale est primordiale car elle permet de limiter les approximations concernant les paramètres d'entrée du modèle. Celui-ci sera d'autant plus robuste que la compréhension des mécanismes d'altération est avancée.

L'enjeu de cette démarche n'est pas seulement de montrer la complémentarité entre la caractérisation expérimentale et la modélisation « mécanistique » du comportement à la lixiviation d'un matériau, mais également d'aborder le transfert d'échelle entre les tests en laboratoire et les tests **à l'échelle du pilote**.

Après avoir initié et validé un modèle géochimique à l'aide des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire lors des tests de lixiviation statique (à rapport L/S fixe), celui pourra être testé en conditions dynamiques (lixiviation en CTG-Leachcrete) et à l'échelle du pilote (en lysimètre). L'objectif final visé est de proposer un modèle robuste et cohérent qui permette de reproduire le comportement à la lixiviation des laitiers LAC (évolution minéralogique et courbes de relargage associées) dans les

conditions réelles d'exposition sur site (ex. altération des granulats de laitiers LAC réutilisés dans les sous-couches routières). Ce modèle devra permettre à terme de prédire le comportement à long terme des laitiers LAC réutilisés dans un scénario donné. Il apportera ainsi des informations essentielles dans une démarche de « valorisation maîtrisée » de ce déchet.

La modélisation thermodynamique à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS est adaptée à la simulation de l'altération des laitiers LAC lors des essais de **lixiviation statique**. Le modèle géochimique proposé par CHESS peut donc prétendre reproduire quantitativement les courbes de relargage des éléments obtenus lors des essais de lixiviation statique (à rapport L/S fixe). Cependant, CHESS ne permet pas d'accéder aux échelles d'espace qui sont essentielles dans la compréhension fine des phénomènes qui apparaissent dans les systèmes dynamiques (avec circulation de la solution lixiviante).

La simulation précise de la **lixiviation dynamique** (i.e. lixiviation dynamique en CTG-leachcrete et en lysimètre) requiert le couplage des codes géochimiques avec les codes hydrodynamiques (par exemple le couplage de CHESS et de HYTEC (218)). Ces codes couplés chimie-transport permettent de prendre en compte les processus hydrodynamiques au cours d'une étape supplémentaire. Par exemple, HYTEC est un modèle de transfert de masse qui intègre les modèles géochimiques construits avec CHESS (ainsi que sa base de données thermodynamiques), profitant ainsi d'une description complète et précise du comportement géochimique d'un système. Ces codes sont adaptés à la modélisation des conditions d'insaturation qui concernent les essais à l'échelle pilote et les scénarios réels de valorisation (écoulements dans le lysimètre et dans les chaussées). Ils permettent de caractériser dans les échelles d'espace (ex. échelle métrique) la distribution de la porosité d'un système, les écoulements préférentiels ou les flux gazeux (ex. apport de $O_2$ et $CO_2$ atmosphérique lié aux conditions non saturées).

Dans cette thèse, nous avons seulement abordé la modélisation géochimique avec CHESS, nous n'avons donc pas pris en compte les conditions hydrodynamiques du milieu. Le modèle géochimique proposé n'a alors pas pour ambition de simuler quantitativement le comportement à la lixiviation des laitiers LAC en CTG-Leachcrete, et surtout en lysimètre. Cependant, cette approche est importante car elle permet d'établir un premier modèle de comportement reproduisant de façon cohérente les principales réactions mises en jeu (i.e. les évolutions minéralogiques du système). Il s'agit d'une approche préliminaire, avant une modélisation plus précise et plus complexe à l'aide d'un code couplé chimie-transport, qui a pour mérite de proposer un des premiers modèles géochimiques adaptés aux laitiers LAC.

# A. CODE DE SPECIATION GEOCHIMIQUE

## 1. Le code numérique CHESS

Le code de spéciation géochimique utilisé dans le cadre de cette thèse est le code CHESS (**CH**emical **E**quilibrium of **S**pecies and **S**urfaces), développé par Jan van der Lee (24,147,219) (http://chess.ensmp.fr). Ce code vise à décrire les états d'équilibre thermodynamique entre les différentes phases d'un système : l'eau, les espèces gazeuses, les minéraux et les colloïdes. Son ambition est d'apporter une aide dans la compréhension, la quantification et la prédiction de systèmes complexes au sein desquels un ensemble de réactions en solution, de réactions de dissolution et de précipitation de minéraux et de réactions aux interfaces ont lieu. Il s'agit d'une approche purement mécanistique qui ne considère pas les conditions hydrodynamiques du système.

Le code CHESS permet :

- en mode statique, de calculer la spéciation des espèces chimiques présentes dans un système gaz/solution/solide, ainsi que leurs concentrations et les caractéristiques de la solution telles que le pH, le potentiel redox, l'alcalinité, la force ionique ou la température.

- en mode dynamique, de simuler l'évolution du système initial au cours du temps lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs perturbations (telle que par exemple la circulation d'un lixiviat).

Les réactions acido-basiques et de complexation, les réactions d'oxydoréduction, les échanges gazeux, la dissolution et la précipitation des minéraux, les échanges ioniques et l'adsorption, ainsi que l'influence de la température (entre 0 et 300 °C) sont considérés (48).

Ce code s'appuie sur une base de données thermodynamiques expérimentales et sur des méthodes numériques sophistiquées. Son approche est mixte, elle est basée à la fois sur l'équilibre thermodynamique et sur les cinétiques de réactions.

## 2. Principes de fonctionnement de CHESS

### 1.2 Méthode des composantes de bases

Le code CHESS et les bases de données thermodynamiques utilisent la *méthode des composantes de base*. Cette méthode consiste à exprimer toutes les espèces chimiques au moyen d'un minimum d'éléments de base, appelé composantes de bases (48,91) (Tableau VI-1).

Les composantes de bases doivent rester indépendantes les unes des autres, et les concentrations de toutes les autres espèces $[E_j]$ doivent pouvoir être déduites des concentrations des seules composantes de base $[C_i]$.

$$[C_i]_{total} = \sum_{j}^{N_e} \alpha_{ij} [E_j] \text{ avec } \alpha_{ij} \text{ les coefficients stoechiométriques (Équation VI-1)}$$

Le nombre de composantes de base décrivant un système $N_c$ est toujours égal au nombre d'espèces $N_e$ moins le nombre de réactions existant entre ces espèces ($N_r$). CHESS résout un système à $N_c$ équations non linéaires, exprimé en composantes de bases :

$$[C_i]_{total} - \sum_{j}^{N_e} \alpha_{ij} \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_{k}^{N_c} (\gamma_k [C_k])^{\alpha_{jk}} = 0 \quad \textit{(Équation VI-2)}$$

Avec :

- $[C_i]$ la concentration de la composante de base i
- $N_e$ le nombre d'espèces
- $N_c$ le nombre de composantes de base
- $\alpha_{ij}$ les coefficients stoechiométriques
- $\gamma_j$ les coefficients de correction d'activité
- $K_j$ les constantes d'équilibre

*Tableau VI-1 : Exemple de composantes de base considérées par CHESS*

| | | |
|---|---|---|
| H2O | Fe [2+] | Mn [2+] |
| Al [3+] | H [+] | SiO2 (aq) |
| Ca [2+] | HCO3 [-] | VO [2+] |
| CrO4 [2-] | Mg [2+] | O2 (aq) |

### 2.2 Base de données thermodynamiques

La base de données thermodynamiques est le cœur du modèle de spéciation géochimique. Il s'agit d'une liste de réactions de formation d'espèces accompagnées de leurs constantes. Ces réactions sont toutes exprimées par rapport aux seules composantes de base. Un ensemble unique de composantes de base est imposé par chaque base de données : celle de CHESS contient 82 composantes de base.

La base de données de CHESS (*Chess.tdb*) s'appuie sur la base de données EQ3/6 (220), très complète, développée par le Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL). En plus des composantes de base, cette base de données comporte 1220 espèces aqueuses dont 98 couples Redox, 91 gaz, 1126 minéraux et 6 espèces colloïdales. Elle appartient à la famille des bases de données d'*Helgeson/Wolery*, destinées aux géochimistes purs. Ces bases sont très complètes, notamment en ce qui concerne les phases minérales, et bien adaptées aux températures élevées.

La base de données EQ3/6 peut être très facilement complétée et modifiée par l'utilisateur en fonction de ses besoins, notamment à partir d'autres bases de données thermodynamiques plus spécialisées (ex. MINTEC/PHREEQC/WATEQ4F) (http://chess.ensmp.fr). Par exemple, la base de données MINTEQ est bien adaptée aux basses températures.

*Remarque* : La base de données de CHESS est bien adaptée aux minéraux formés à hautes températures, comme ceux constituant le laitier LAC. Le choix de cette base de donnée est donc pertinent.

### 3.2 Résolution mathématique

D'un point de vue mathématique, le code CHESS est un outil spécialisé de calcul qui résout un large système d'équations couplées et fortement non linéaires afin de calculer l'état d'équilibre (et d'éventuels contrôles cinétiques) d'un système aqueux en interaction avec son environnement.

L'algorithme numérique utilisé consiste principalement en un calcul itératif, par la méthode de Newton-Raphson, des concentrations des composantes de base puis celles des espèces secondaires. La force ionique et les coefficients d'activité sont recalculés à chaque itération. Une fois ce calcul itératif terminé, le code vérifie l'état de saturation de la solution vis à vis des minéraux. Dans le cas de minéraux sursaturés (IS > 0) ou sous-saturés (IS <0), un cycle de Newton-Raphson est recommencé jusqu'à ce que tous les minéraux soient en équilibre avec la solution (48,91).

## 3. Approche mixte cinétique-thermodynamique

Le code CHESS utilise une approche mixte *cinétique-thermodynamique* basée sur :

- l'équilibre thermodynamique : toutes les réactions sont alors considérées comme instantanées.
- la cinétique réactionnelle : les vitesses plus ou moins rapides des réactions (dissolution/précipitation des minéraux, réactions d'oxydoréduction) sont prises en compte.

Cette approche mixte est plus rapide et plus précise que l'approche exclusivement cinétique. En effet, les bases de données thermodynamique existantes, relativement stables et cohérentes, sont disponibles pour la chimie à l'équilibre. Au contraire, les bases de données cinétiques sont actuellement très limitées et dépendent fortement des conditions expérimentales.

De Windt et al. (48) propose une description complète de l'ensemble des concepts physico-chimiques et des lois de thermodynamique chimique sur lesquels repose le code CHESS. Les paragraphes suivant se limitent à la présentation de deux concepts clefs que nous avons utilisés lors de cette étude.

### 1.3 Dissolution et précipitation des minéraux

Les réactions de dissolution et de précipitation des minéraux sont décrites par une loi d'action de masse (221) :

$$AB_2 \Leftrightarrow A^{2+} + 2B^-, \quad K_s = \frac{(A^{2+})(B^-)^2}{(AB_2)} = K_f^{-1}$$ *avec (E) activité de l'espèce E (Équation VI-3)*

L'activité du solide ($AB_2$) est par définition égale à l'unité et la constante d'équilibre ($K_s$) est alors appelée produit de solubilité. Il s'agit de l'inverse de la constante de formation ($K_f$).

L'état de saturation d'un fluide vis-à-vis d'un minéral s'exprime habituellement par l'intermédiaire de l'*indice de saturation (IS)*. L'indice de saturation (IS) est le logarithme du rapport du produit d'activité ionique (Q) sur le produit de solubilité de cette même réaction :

$$IS = \log_{10}\left(\frac{Q}{K_S}\right) \quad \textit{(Équation VI-4)}$$

- IS > 0 indique que la solution est sursaturée par rapport à une phase solide. La précipitation de cette phase peut alors se produire.
- IS < 0 traduit un état de sous saturation de la solution par rapport à une phase solide et s'accompagne de la dissolution de cette phase.
- IS = 0 lorsque le système atteint son équilibre thermodynamique. Le produit des activités des ions en solution est alors égal au produit de solubilité : Q = $K_s$. Plusieurs minéraux peuvent être en équilibre thermodynamique avec une même solution.

Ces réactions de dissolution et de précipitation des minéraux constituent les réactions de base du modèle décrivant le comportement des laitiers LAC au cours de la lixiviation.

### 2.3 Cinétiques réactionnelles

La vitesse de dissolution ou de précipitation d'un minéral S (dS/dt, en mol.$s^{-1}$) s'exprime généralement par l'intermédiaire de la loi cinétique suivante (147,222):

$$\frac{dS}{dt} = Ak\,(\Omega_S - 1) \quad \text{(Équation VI-5)}$$

Avec :

- A la surface totale du minéral S. A = $A_S \times S$ (surface spécifique en m²/g × masse en g).
- k la constante cinétique intrinsèque de la réaction (mol.$m^{-2}$.$s^{-1}$).
- $\Omega_S$ l'indice de saturation du minéral S avec $\Omega_S = \frac{Q}{K_S}$. Lorsque $\Omega \leq 1$, le minéral est sous-saturé et se dissout et lorsque $\Omega > 1$, le minéral est sursaturé et précipite.

Selon cette loi, la vitesse de réaction d'un minéral est dépendante de la chimie de la solution dans laquelle il est immergé. Plus l'écart à l'équilibre thermodynamique entre le minéral et la solution ($\Omega$ = 1) est important et plus la réaction est rapide (et inversement).

La constante cinétique intrinsèque peut varier en fonction des gammes de pH. En effet, la cinétique est souvent plus rapide en milieu acide ou basique qu'en milieu neutre. Différentes lois cinétiques peuvent donc être combinées pour différentes gammes de pH.

La température est également un paramètre important car la vitesse de réaction augmente significativement en fonction de la température. La dépendance en température est introduite via une loi d'Arrhenius appliquée à la constante cinétique intrinsèque.

Une approche cinétique requiert la connaissance des surfaces spécifiques (en m²/g ou m²/l) des minéraux. Il faut noter que la surface totale du minéral A évolue en fonction de sa masse à l'instant t. La surface peut être considérée comme constante si l'unité de la surface spécifique choisie est le m²/l (pour un volume de solution lixiviante constant).

Cette loi cinétique « classique » peut être affinée afin de prendre en compte différents effets. La dernière version du code (CHESS 3.5) offre la possibilité d'ajouter un « terme d'inhibition empirique» à la loi cinétique (218). Ce terme permet de modéliser la formation d'une couche de protection qui ralentit l'altération des minéraux primaires (par un ralentissement diffusif). On reproduit alors un phénomène de passivation (223) :

$$\frac{dS_i}{dt} = A_i k_i (\Omega_{S_i}^a - 1)^b M \quad et \quad M = \left( \frac{S_j^{m_{1j}}}{\kappa_j^{m_{1j}} + S_j^{m_{1j}}} \right)^{m_{2j}} \quad \textit{(Équation VI-6)}$$

Avec :

- $S_j$ l'espèce minérale limitante dont la croissance ralentie la dissolution du minéral $S_i$.
- $K_j$ la constante de *demi-saturation*, qui correspond à la concentration en $S_j$ pour laquelle M = 0.5.
- $m_1$ et $m_2$ sont des coefficients empiriques. Un effet d'inhibition est obtenu avec $m_1 < 0$.

## 4. La modélisation géochimique appliquée à l'étude des déchets

Les codes de spéciation géochimique sont utilisés dans une large gamme de situations (48). En molysmologie (science des déchets), ils sont principalement utilisés **à l'échelle du laboratoire** afin d'aider dans l'interprétation des résultats des essais de lixiviation d'un déchet. Le Tableau VI-2 propose une liste non exhaustive d'exemples d'utilisations.

*Remarque* : L'intérêt porté aux déchets/stabilisés a également suscité de nombreuses études visant à modéliser le comportement à la lixiviation des ciments.

L'objectif de ces études est de reproduire les courbes de relargage des éléments afin de mieux appréhender les mécanismes réactionnels mis en jeu au cours d'un essai de lixiviation donné (il s'agit le plus souvent de tests normalisés, courts et similaires à l'essai ANC, voir chapitre II). A ce jour le transfert d'échelle (du laboratoire au scénario de valorisation à l'échelle réelle) est peu abordé ou plutôt mal appréhender.

Il faut noter que nous n'avons recensé qu'une seule étude abordant la modélisation du comportement à la lixiviation des laitiers LAC. Il s'agit de l'étude de Huijgen et al. (92) qui aborde seulement

l'influence du pH sur la solubilisation des éléments en conditions statiques et saturées (simulation d'essai ANC).

*Tableau VI-2 : Exemple d'utilisation d'un code de spéciation géochimique afin d'étudier le comportement à la lixiviation de matériaux (déchets ou ciments)*

| Matrice | Test de lixiviation | Code | Référence |
|---|---|---|---|
| Ciments, métaux | Dynamique | HYTEC* | (95) |
| Ciment | Statique | CEMHYD3D/PHREEQC* | (224) |
| Ciment | Statique (TCLP) | PHREEQC | (225) |
| Déchet solidifié/stabilisé | Statique et dynamique (ANC) | HYTEC* | (226,227) |
| Laitier LAC | Statique (ANC) | ORCHESTRA | (92) |
| Laitier EAF | Statique et dynamique | MINTEQA2 | (6) |
| Laitier EAF | Statique (ANC) | VisualMINTEQ | (228) |
| Résidu issu du traitement de la Chromite (COPR) | Statique (ANC) | ORCHESTRA | (229) |
| Cendres volantes | Statique (ANC) | ORCHESTRA/MINTEQA2 | (230) |
| REFIOM | Statique (ANC) | MINTEQA2 | (231) |
| MIOM | Statique (ANC) | MINTEQA2 | (232) |

**Code couplé géochimie/transport*

# B. DEFINITION DES PARAMETRES DU MODELE GEOCHIMIQUE

La première étape de notre approche consiste à initier le modèle géochimique à partir des résultats des analyses cristallochimiques. L'objectif est de définir les constantes d'équilibres des phases minéralogiques qui composent le laitier LAC, et éventuellement les lois cinétiques associées, puis de les introduire dans la base de données de CHESS. Ces données thermodynamiques doivent permettent de récréer la paragenèse initiale (l'assemblage des minéraux) des laitiers LAC non altérés ainsi que leur évolution minéralogique avec la lixiviation (formation de phases secondaires), et ce dans n'importe quel scénario. En effet, après l'étape d'initiation, la base de données du modèle ne doit pas varier en fonction des scénarios d'altération considérés.

Une simulation préliminaire, basée sur les essais de **lixiviation statique** (à rapport L/S fixe), vise ensuite à recréer la paragenèse du laitier LAC altéré, à partir des teneurs en éléments des éluats. Cette étape permet de sélectionner les phases minéralogiques secondaires formées après altération du laitier LAC.

La pertinence scientifique du modèle et son adéquation avec la réalité repose fortement sur la qualité de la base des données thermodynamiques. Sa qualité dépend tout autant des valeurs des constantes thermodynamiques que de l'exhaustivité des réactions considérées. L'absence d'une réaction ou d'un minéral dans la base de données (par exemple un minéral formé au cours de la lixiviation) peut être très pénalisante, d'où l'importance des analyses cristallochimiques permettant une caractérisation fine des laitiers LAC, avant et après lixiviation (présentées aux chapitre IV et V).

## 1. Phases minéralogiques primaires

### 1.1 Modèle des solutions solides

Le laitier LAC non altéré est composé de plusieurs phases minéralogiques « dites phases primaires ». Deux d'entre-elles forment des solutions solides (voir chapitre IV) :

- le ferroaluminate de calcium ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$, avec x = 0.6) appartient à la série des solutions solides (appelées Brownmillerite) formées entre les pôles purs : $Ca_2Fe_2O5$ et $Ca_2FeAl_xO_5$.
- $(Fe_{0.4}Mn_{0.3}Mg_{0.27}Ca_{0.03})O$, est une solution solide formée à partir des oxydes FeO, MnO, MgO et CaO.

On rappelle qu'une solution solide est un minéral dans lequel la proportion des espèces chimiques peut varier continûment. Sa composition chimique fluctue entre celles de plusieurs composés distincts qui sont appelés les « pôles » de la solution solide (104). Elle est obtenue en substituant un ion de sa structure fondamentale par un autre ion, préférentiellement de même charge (mais pas toujours) ou en insérant un ion en position interstitielle.

Plusieurs sites de substitution, énergétiquement différents, peuvent être considérés. De plus les solutions solides présentent généralement une structure complexe et mal définie. Il est donc difficile de prévoir à priori la constante de formation des solutions solides.

On utilise dans une première approximation le modèle des solutions solides idéales (48), le plus simple et le plus utilisé. On considère alors que la solution solide est en équilibre avec une solution lorsque chacun de ses pôles purs est en équilibre.

La constante d'équilibre d'une solution solide idéale ($K_f$) peut être calculé à partir des fractions molaires ($x_i$) et des constantes de formation ($K_i$) de ses pôles purs :

$$\ln K_f = \sum_i^p x_i \ln K_i + \sum_i^p x_i \ln x_i \quad \textit{(Équation VI-7)}$$

Le Tableau VI-3 présente le calcul des produits de solubilité des solutions solides formant le laitier LAC. Si on considère une solution solide idéale ($A_{(1-x)}B_xC$) formée à partir des pôles purs BC et AC, sa constante d'équilibre (Kf) peut être calculée par :

$\ln K_f = x \ln K_{BC} + (1-x) \ln K_{AC} + x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)$ (d'après l'équation ci-dessus)

*Tableau VI-3 : Calcul des constantes d'équilibre ($K_f$) des solutions solides formant le laitier LAC (voir Annexe 4.a)*

| Solution solide | | Log $K_f$ (25°C) | Ln $K_f$ (25°C) | Référence | Masse volumique (kg/m$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| A = Fe, B = Al, C = $Ca_2FeO_5$, x = 0.6 | | | | | |
| AC | $Ca_2Fe_2O_5$ | -56.83 | -130.89 | Ferrite Dicalcium (CHESS tdb)** | 4046 |
| BC | $Ca_2FeAlO_5$ | -70.25 | -161.79 | Brownmillerite (CHESS tdb) | 3730 |
| $A_{1-x}B_xC$ | $Ca_2Fe_{1.4}Al_{0.6}O_5$ | -65.18 | -150.10 | Calculé * | 3859 |
| A = Fe, B = Mn, C = Mg, x = y = 0.3*** | | | | | |
| AO | FeO | -13.53 | -31.16 | FeO (CHESS tdb) | 5987 |
| BO | MnO | -17.92 | -41.28 | Manganosite (CHESS tdb) | 5365 |
| CO | MgO | -21.33 | -49.14 | Periclase (CHESS tdb) | 3583 |
| $A_{1-x-y}B_xC_yO$ | $Fe_{0.4}Mn_{0.3}Mg_{0.3}O$ | -17.66 | -40.68 | Calculé* | 5116 |

**modèle de solutions solides idéales*

*** CHESS tdb : base des données thermodynamique de CHESS*

**** le pôle pur CaO présente une très faible contribution et n'est donc pas considéré*

Le modèle des solutions solides idéales est simple et offre l'avantage de pouvoir estimer très rapidement les constantes d'équilibre (contrairement aux autres modèles plus complexes). Ce modèle n'est qu'approximatif : les constantes calculées dans le Tableau VI-3 comportent d'importantes

incertitudes. Cependant, seules des données expérimentales sur le mélange des phases minéralogiques permettraient de limiter ces incertitudes, mais ces données expérimentales restent très rares (104).

Ce modèle indique qu'une solution solide idéale est thermodynamiquement plus stable que le mélange mécanique de ses différents pôles purs. C'est-à-dire que la solubilité d'un élément est plus basse dans le cas d'une solution solide que dans celui d'une phase pure (233).

La dissolution de la solution solide est alors congruente. Or nous avons vu que les deux solutions solides composant le laitier LAC subissaient une dissolution incongruente au cours de la lixiviation (chapitre IV). Le code CHESS ne comprend pas actuellement les modèles de solutions solides. Mais des développements sont prévus afin de pouvoir faire varier la constante de solubilité de la solution solide au cours de sa dissolution incongruente et de définir des cinétiques de dissolution différentes pour chaque pôles purs.

### 1.2 Phases porteuses du chrome et du vanadium

Les phases minéralogiques qui composent le laitier LAC non altéré ne sont pas des phases pures. Notre étude cristallographique a révélé qu'elles contenaient de nombreuses impuretés (Ti, P, S, Cr, V, Ba …) (voir chapitres IV et V).

Cette étude s'intéressant plus particulièrement au comportement de deux éléments traces, le Cr et le V, les phases porteuses de ces deux éléments doivent être définies dans le modèle géochimique.

Le Cr(III) est inséré dans le réseau cristallographique de la Brownmillerite et de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O (voir chapitre V). Les teneurs en Cr(III) de ces deux phases sont très faibles. Les constantes thermodynamiques décrivant les réactions de précipitation et de dissolution de $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ et de (Fe, Mn, Mg, Ca)O « pures » (ne contenant pas de Cr(III) en impuretés) (Tableau VI-3) peuvent donc être utilisées afin de décrire le comportement du Cr(III). De même, les teneurs en V(III) et V(V), présents en impuretés dans la Brownmillerite sont très faibles. Le produit de solubilité de la Brownmillerite contenant du V peut donc être assimilé à celui de la Brownmillerite « pure ».

Le bilan quantitatif établi en fin des chapitres IV et V nous a permis d'estimer approximativement les fractions de Cr et de V dans chacune de leurs phases porteuses.

Sur la base de ce bilan, deux nouvelles phases minéralogiques, les phases porteuses du Cr et du V, sont introduites dans la base de données thermodynamiques (voir Annexe 4.a) :

```
Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
    composition = -9.964 H[+], 4.982 H2O, 2 Ca[2+], 1.363 Fe[3+],
0.6 Al[3+], 0.013 Cr[3+], 0.018 VO[2+]
    logK = -65.2(25)
    vol.weight = 3859 kg/m3
  }
Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O {
    composition = -2.015 H[+], 0.385 Fe[2+], 0.3 Mn[2+], 0.3 Mg[2+],
1 H2O, 0.015 Cr[3+]
    logK = -17.66(25)
    vol.weight = 5116 kg/m3
  }
```

R*emarques* : Les autres éléments présents en impuretés dans les phases minéralogiques (Ti, P, Ba et S) n'ont pas été considérés lors de cette première approche de modélisation.

Les nouvelles phases minéralogiques, introduites dans la base de données, doivent être décrites en fonction des composantes de bases de CHESS. Il faut veiller à bien respecter l'équilibre des charges et le bilan stoechiométrique.

### 1.3 Bilan

Le laitier LAC non altéré est composé de plusieurs phases minéralogiques « dites phases primaires » (voir chapitre IV). Les constantes thermodynamiques associées aux réactions de précipitation et de dissolution de ces phases sont rassemblées dans le Tableau VI-4.

*Tableau VI-4 : Constantes de formation ($K_f$) des phases primaires des laitiers LAC*

| Minéral | Formule | Log $K_f$ (25°C)* |
|---|---|---|
| Larnite | $Ca_2SiO_4$ | -38.46 |
| Brownmillerite + Cr, V | $Ca_2Fe_{2-x-y-z}Al_xCr_yV_zO_5$ | -65.18 |
| Solution solide proche de la Wustite + Cr | (Fe, Mn, Mg, Cr)O | -17.66 |
| Calcite | $CaCO_3$ | -1.849 |
| Chaux** | CaO | -32.57 |

**Les réactions de formation de ces phases sont décrites en Annexe 4.a.*

*** La phase $CaFeO_2$ détectée par DRX dans les laitiers LAC non altérés est assimilée à la « chaux libre ». Cette phase a été peu étudiée et une recherche bibliographique ne nous a pas permis d'identifier son produit de solubilité (log $K_s$). Le produit de solubilité de la chaux est donc sélectionné.*

## 2. Phases minéralogiques secondaires

### 2.1 Simulation préliminaire à partir des résultats des tests de lixiviation statique

Après avoir défini les phases minéralogiques primaires, il convient de sélectionner les phases secondaires, c'est-à-dire les phases formées après altération du laitier LAC. L'objectif est de restreindre la base de données de CHESS, très étendue. La liste des phases secondaires à considérer est établie à partir des observations expérimentales (voir chapitre IV) et d'une simulation préliminaire. Cette simulation préliminaire, basée sur les essais de **lixiviation statique** (à rapport L/S fixe), consiste à recréer la paragenèse du laitier LAC altéré, à partir des teneurs en éléments des éluats.

On interroge CHESS sur l'état de saturation des éluats des tests de lixiviation statique (à rapport L/S fixe) vis-à-vis de différents minéraux. Ce test permet de valider la liste des phases secondaires établies expérimentalement, et éventuellement de la compléter par d'autres minéraux, non détectés expérimentalement, mais dont la présence est pertinente d'un point de vue thermodynamique. Il s'agit des phases en équilibre avec l'éluat, c'est à dire avec un indice de saturation (IS) proche de 0.

Les caractéristiques « brutes » des éluats des tests de lixiviation statique (L/S 10 et 100) (Tableau VI-5) sont « entrées » dans le code CHESS (voir les scripts complets en Annexe 4.b). L'option « `precipitation = disabled` » de CHESS est activée afin de calculer un premier modèle chimique en préservant l'état de sursaturation éventuel de l'éluat.

On s'intéresse à l'état de sur- ou de sous saturation de l'éluat vis-à-vis des minéraux potentiellement présents dans le système par l'étude des indices de saturation (IS).

*Tableau VI-5 : Caractéristiques des éluats après 15 jours de lixiviation statique des laitiers LAC (rapport L/S 10 et 100)*

| Rapport L/S | pH | Teneurs des éluats (µg/l) * | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | [Fe] | [Mg] | [Cr] | [Si] | [Ca] | [V] | [Mn] | [Al] |
| 10 | 11.84 | 33 | ND*** | 50 | 7000 | 164000 | 42 | 15 | 1170 |
| 100 | 11.45 | 10** | 70 | 10** | 17640 | 62500 | 124 | ND*** | 530 |

**Volume des éluats = 1000 ml.*

*** limite de détection de l'ICP-AES*

**** ND : non détecté par ICP-AES*

Les éluats ont été dosés par ICP-AES. Lorsque les éléments ne sont pas détectés, c'est-à-dire qu'ils sont présents à des teneurs inférieures à la limite de détection de l'ICP-AES, leur concentration initiale est fixée à 5 µg/l. Enfin, il faut considérer avec précautions les teneurs en Al, car le dosage de cet élément est délicat. Les fortes teneurs en Ca des éluats entraînent une surestimation des teneurs en Al (effet de matrice).

Enfin, les espèces carbonatées n'ont pas été dosées mais nous admettons arbitrairement que les éluats sont à l'équilibre thermodynamique avec la Calcite. En effet, les ions carbonates, $CO_3^{2-}$ (majoritaires en milieu basique) réagissent très rapidement avec le Ca en solution pour former des carbonates de calcium ($CaCO_3$).

On fixe donc la teneur initiale en $CO_3^{2-}$ (en mol/l) de façon à ce que l'éluat soit en équilibre thermodynamique avec la Calcite, c'est-à-dire que l'indice de saturation de la Calcite soit proche de 0 ($IS_{Calcite} = 0$).

```
total CO3[2-] = 1e-5 mol/l
```

### 2.2 Conditions d'oxydoréductions (conditions Redox)

Les conditions d'oxydoréductions (conditions Redox) influencent fortement l'état de saturation de l'éluat vis-à-vis des minéraux. Elles sont imposées par le potentiel Redox (Eh, en volt).

On s'interroge donc sur les phases minéralogiques « sensibles » aux conditions Redox. A l'aide de l'option *titrate* de CHESS, on étudie l'évolution de l'indice de saturation (IS) des minéraux en fonction du Eh (entre - 0.3 V et 0.3 V).

*Remarque* : Le Ca et le Si n'influencent pas les conditions Redox. En milieu basique, le V dissous est majoritairement sous forme pentavalente, quelque soit le Eh (voir chapitre V). Les espèces du système les plus sensibles aux conditions Redox sont le Fe, le Mn et le Cr.

La Figure VI-1 indiquent les phases dont l'indice de saturation évolue avec le Eh. Il s'agit principalement de phases de type spinelle (Magnétite, Chromite, Hausmannite, Magnesiochromite). Dans les éluats, ces phases atteignent l'équilibre thermodynamique (IS = 0) pour les mêmes gammes de Eh (Figure VI-1).

Dans de nombreux systèmes naturels (milieux moyennement réducteur), le couple qui contrôle les conditions Redox du milieu est le couple Fe(II)/Fe(III) (234). On peut alors observer la régulation du Eh par des minéraux de Fe(III) (ex. Ferrihydrite ou Goethite).

De plus, nous observons une réaction de dismutation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O proche de la Wustite ($Fe^{2+}O$) (voir chapitres IV et V). C'est pourquoi, nous nous intéressons plus particulièrement au couple Fe(II)/Fe(III). Nous verrons plus loin que le couple Magnétite/$Fe(OH)_3$ contrôle effectivement les conditions Redox du système.

On fixe donc les valeurs de Eh des éluats (voir les scripts en Annexe 4.b), telles que l'indice de saturation de la Magnétite soit proche de 0. Pour un rapport L/S de 10, cette phase est poche de l'équilibre à Eh ≈ 0.035 V et pour un rapport L/S de 100, elle est proche de l'équilibre à Eh ≈ 0.07 V (Figure VI-1).

Ces potentiels Redox sont proches des potentiels d'électrodes mesurés expérimentalement dans les éluats (entre 0.02 et 0.08 V) (voir chapitre II). On rappelle que ces potentiels d'électrode ont été mesurés à l'aide d'une électrode combinée (électrode de mesure de Pt et électrode Calomel de

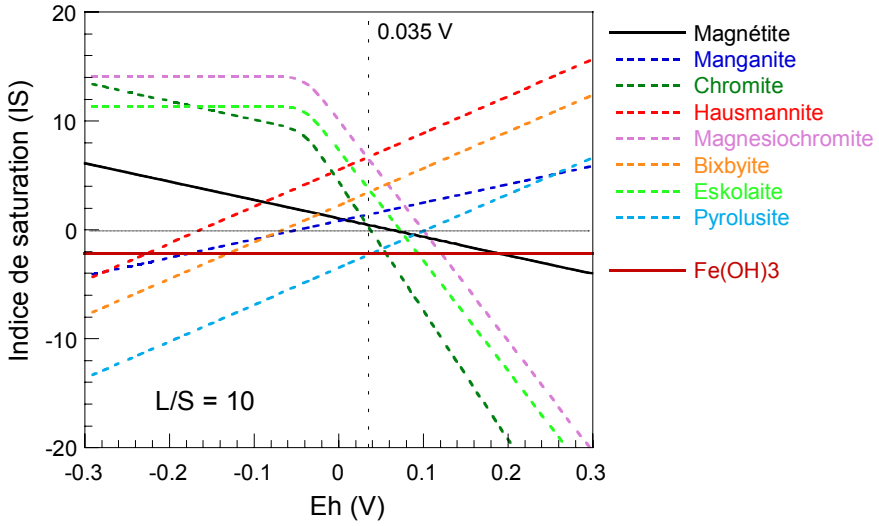
référence) et qu'ils apportent seulement une information qualitative sur les conditions Redox du milieu (voir chapitre II).

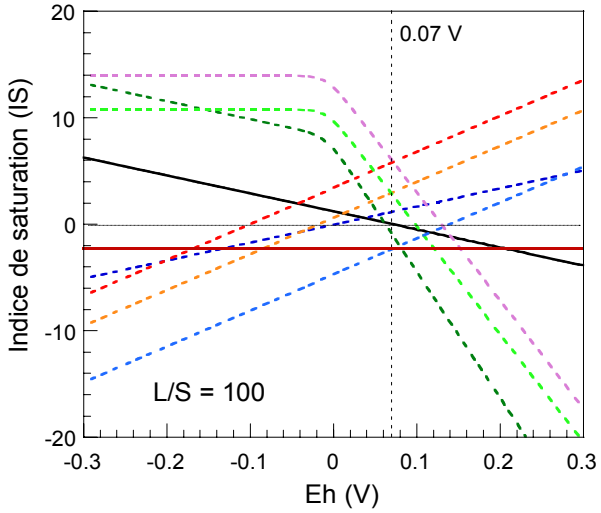
Les variations de pH des éluats (Tableau VI-5) sont à l'origine des différences de Eh (0.035 et 0.07 V). En effet, le pH et le Eh sont reliés par les formules suivantes :

$$Eh = \frac{2.303RT}{F} pe \text{ (à 25 °C Eh = 0.059×pe) et } \log K = \frac{1}{2}\log P_{0_2} - 2pe - 2pH = -41.55$$

à $P(O_2)$ = 0.2 atm (pression atmosphérique), pe = 20.60 – pH *(Équation VI-8)*

L'hypothèse d'un contrôle Redox par le couple Fe(II)/Fe(III) reste cohérente pour une gamme de Eh donnée.




| | |
|---|---|
| Magnétite | $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$ |
| Chromite | $Fe^{2+}Cr^{3+}{}_2O_4$ |
| Manganite | $Mn^{3+}O(OH)$ |
| Hausmannite | $Mn^{2+}Mn^{3+}{}_2O_4$ |
| Magnésiochromite | $Mg^{2+}Cr^{3+}{}_2O_4$ |
| Bixbyite | $(Mn^{3+}, Fe^{3+})_2O_3$ |
| Eskolaïte | $Cr^{3+}{}_2O_3$ |
| Pyrolusite | $Mn^{4+}O_2$ |

*Figure VI-1 : Evolution des indices de saturation (IS) en fonction du potentiel Redox (Eh)*

*Remarques* :

Les constantes de formation des $Fe(OH)_3$ (amorphe et cristallisé) ont été ajoutées à la base de données thermodynamiques (235). Ces constantes sont proches des valeurs de la Ferrihydrite

(amorphe et cristallisé) de la dernier version de la base de données de MINTEQ (236) (voir Annexe 4.a).

La Chromite est écartée car son produit ionique (Q, réaction de formation de la chromite) est fortement influencé par les concentrations initiales (exposant 8 devant la concentration en $H^+$).

$$IS_{Chromite} = \log_{10}\left(\frac{Q}{K_S}\right) = \log_{10}\left(\frac{[Fe^{2+}][Cr^{3+}]^2}{[H^+]^8}\right) - \log_{10} K_S \quad \textit{(Équation VI-9)}$$

Une faible variation de la concentration en $H^+$ entraîne donc une forte variation de l'indice de saturation (IS). Il faut donc considérer avec précautions les indices de saturation de la Chromite et relativiser l'état de sur- ou sous saturation de l'éluat vis-à-vis de la chromite.

Une faible variation de la concentration en $H^+$ entraîne donc une forte variation de l'indice de saturation (IS). Il faut donc considérer avec précautions les indices de saturation de la Chromite et relativiser l'état de sur- ou sous saturation de l'éluat vis-à-vis de la chromite.

### 2.3 Etat de saturation des éluats vis-à-vis des phases minéralogiques

Le Tableau VI-6 présente les résultats obtenus par CHESS à partir des scripts présentés en Annexe 4.b (rapport L/S 10 et 100).

Les règles d'électroneutralité des éluats (rapport L/S 10 et 100) sont respectées. La balance électrique est principalement assurée par les ions $OH^-$ et $Ca^{2+}$ en solution. Par exemple à rapport L/S 10, le déséquilibre des charges est de -0.0002 eq/l pour une force ionique de 0.01. La concentration de $Ca^{2+}$ en solution est alors 0.004 mol/l et celle de $OH^-$ est de 0.007 mol/l.

Les indices de saturation calculés par CHESS peuvent renseigner sur la nature des phases minéralogique secondaires, qui peuvent théoriquement apparaître au cours de la lixiviation (mise en contact statique de laitiers LAC avec de l'eau déminéralisée, à l'échelle du laboratoire).

On considère en règle générale qu'un minéral est en équilibre thermodynamique vis-à-vis de la solution lorsque son indice de saturation (IS) est compris entre -0.6 et 0.6.

La Calcite et la Magnétite sont proches de l'équilibre thermodynamique, en accord avec les conditions initiales (Tableau VI-6). Les résultats indiquent également que la phase $Fe(OH)_3$ est proche de l'équilibre. Le couple Fe(OH)3/Magnétite semble donc contrôler les conditions Redox de l'éluat.

Les résultats indiquent que la Brucite ($Mg(OH)_2$), la Diaspore (AlO(OH)) et la Chromite sont également proches de l'équilibre (Tableau VI-6), et sont donc susceptible de se former. Ces résultats sont cohérents vis-à-vis de nos observations expérimentales.

On rappelle que la Brucite et une phase de type spinelle (Magnétite, Chromite) ont été détectées par DRX dans les couches altérées des laitiers LAC (voir chapitre IV). De plus, les analyses de µ-DRX nous ont encouragé à poser l'hypothèse qu'une phase riche en Al, proche de AlO(OH), contrôlait le relargage de cet élément lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre (voir chapitre IV). La modélisation géochimique semble valider cette hypothèse.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, il faut considérer avec précautions les teneurs en Al des éluats, qui peuvent être surestimés (effet de matrice). Mais on peut noter que si la concentration en Al des éluats est divisée par 2 (de 1000 à 500 µg/l), l'indice de saturation de la Diaspore évolue peu, il devient égal à -0.89.

*Tableau VI-6 : Etat de saturation des éluats (rapport L/S 10 et L/S 100) vis à vis des minéraux*

| Minéral | | Indice de saturation | |
|---|---|---|---|
| Nom (CHESS) | Formule | L/S 10 | L/S 100 |
| Minéraux sursaturés (IS > 0) | | | |
| Manganite | MnO(OH) | 1.40 | 1.16 |
| CSH1.7* | CSH | 1.06 | 0.05 |
| CSH0.8* | CSH | 0.93 | 0.89 |
| CSH1.1* | CSH | 0.79 | 0.43 |
| Magnétite | $Fe_3O_4$ | 0.58 | 0.02 |
| Brucite | $Mg(OH)_2$ | 0.51 | 0.93 |
| Fe(OH)3(mcr) | $Fe(OH)_3$ | 0.49 | 0.37 |
| Chromite | $FeCr_2O_4$ | 0.32 | -0.92 |
| CSH08* | CSH | 0.22 | 0.18 |
| Calcite | $CaCO_3$ | 0.05 | - 0.02 |
| Minéraux sous-saturés (IS < 0) | | | |
| Diaspore | AlO(OH) | -0.52 | -0.45 |
| Monohydrocalcite | $CaCO_3.H_2O$ | -0.78 | -0.86 |
| Portlandite | $Ca(OH)_2$ | -1.48 | -2.25 |
| Quartz | $SiO_2$ | -1.57 | -0.74 |
| Larnite | $Ca_2SiO_4$ | -1.883 | -3.31 |
| Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O | $Fe_{0.385}Mn_{0.3}Mg_{0.3}Cr_{0.015}O$ | -6.65 | -6.78 |
| Wustite | FeO | -8.62 | -8.90 |
| Lime | CaO | -11.50 | -12.57 |
| Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.018O5 | $Ca_2Fe_{1.6}Al_{0.6}Cr_{0.013}V_{0.018}O_5$ | -14.43 | -16.69 |
| Brownmillerite | $Ca_2FeAlO_5$ | -17.96 | -20.17 |

**d'après Kulik et al. (237)*

On peut également noter que la Monohydrocalcite ($CaCO_3.H_2O$) (autre phase détectée par DRX, voir chapitre IV) reste légèrement sous-saturée (Tableau VI-6).

Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont à l'équilibre ou sursaturés, en fonction des données thermodynamique et des rapports Ca/Si considérés. Nous avons observé que des C-S-H pouvait

apparaître au cours de l'altération de la Larnite (voir chapitre IV). L'équilibre de l'éluat ou sa légère sursaturation vis-à-vis des C-S-H est donc cohérent.

Les données thermodynamiques établies par Kulik et al. (237) ont été utilisées car elles sont les plus représentatives de nos résultats expérimentaux. Kulik et al. (237) décrivent les C-S-H à l'aide d'un système modèle comprenant deux solutions solides :

- système C-S-H-I : solution solide formée à partir des pôles purs $SiO_2$ amorphe et Tobermorite I $(Ca(OH)_2)_2(SiO_2)_{2.4}(H_2O)_2)$
- système C-S-H-II : solution solide formée à partir des pôles purs Jennite $(Ca(OH)_2)_{1.5}(SiO_2)_{0.9}(H_2O)_{0.9})$ et Tobermorite II $(Ca(OH)_2)_{1.5}(SiO_2)_{1.8}(H_2O)_{1.5})$

Il existe des modèles plus complexes permettant de décrire la dissolution incongruente des C-S-H et la rétention de métaux au sein des C-S-H (95,238). Cependant, les C-S-H formés lors de l'altération des laitiers LAC ne sont pas présents en grandes quantités (comme dans les ciments Portland hydratés). Nous n'utiliserons donc pas ces modèles complexes.

*Remarque* : Afin de considérer un maximum de réactions, la base de données thermodynamiques EQ3/6 (voir partie A.2 de ce chapitre) a été complétée par des données de la littérature (voir en Annexe 4.a) : $Al(OH)_3$ amorphe (236), Hydrogrenat (239,240), Hydrotalcite (241) et minéraux contenant du V (236).

## 3. Approche cinétique

### 3.1 Lois cinétiques

Les résultats de cette simulation préliminaire indiquent que les phases minéralogiques qui composent le laitier LAC (phases primaires) sont très fortement sous-saturés (Tableau VI-6). Ainsi, d'après le principe de **l'équilibre thermodynamique**, la Brownmillerite, la solution solide (Fe, Mn, Mg)O, la Larnite ($Ca_2SiO_4$) et la Chaux (CaO) seraient instantanément dissoutes lors de leur mise en contact avec une solution, à température ambiante. On rappelle que ces phases sont formées à hautes températures (dans le convertisseur la température du bain métallique est compris entre 1300 et 2000 °C, voir chapitre II).

La modélisation géochimique du laitier LAC nécessite donc la prise en compte des **cinétiques** réactionnelles (dissolution/précipitation). Or, la détermination des vitesses de dissolution et de précipitation des phases minéralogiques est délicate car les bases de données cinétiques sont actuellement très limitées et dépendent fortement des conditions expérimentales (Tableau VI-7).

Cette approche cinétique incontournable requiert alors l'ajustement de nombreux paramètres (constante cinétique intrinsèque et surface spécifique des minéraux), mal définis, spécialement pour des systèmes complexes et hétérogènes (minéralogie, granulométrie).

Les constantes cinétiques (réactions de précipitation/dissolution des minéraux) introduites dans notre modèle géochimique sont ajustées en fonction des données disponibles dans la littérature, mais peu

nombreuses (Tableau VI-7), des courbes de relargage des éléments lors des **essais de lixiviation statique** et des résultats des caractérisations cristallochimiques effectuées. L'étude cristallochimique des laitiers LAC avant et après lixiviation, nous a permis de comparer qualitativement les vitesses de réactions des différentes phases minéralogiques présentes dans les laitiers LAC.

*Tableau VI-7 : Constantes cinétiques intrinsèques (k) de précipitation/dissolution de minéraux disponibles dans la littérature*

| Minéral | k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) | Référence |
|---|---|---|
| Calcite | $10^{-6.19}$ | (242) |
| Calcite | $4.1.10^{-7}$ | (243) |
| Tobermorite | $10^{-8}$ | (242) |
| Portlandite | $10^{-8}$ | (242) |
| Portlandite | $1.9.10^{-6}$ | (243) |
| Brucite | $10^{-8}$ | (242) |

Les constantes cinétiques ne sont pas ajustées précisément, on définit seulement leur ordre de grandeur afin de ne pas trop contraindre le système (i.e. limiter l'aspect paramétrique du modèle). On considère que les réactions lentes sont définies par une constante cinétique (k) inférieure à $10^{-12}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$ et qu'une constante cinétique comprise entre $10^{-9}$ et $10^{-6}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$ traduit une vitesse de réaction modérément rapide à rapide (Tableau VI-8).

Ainsi, l'ajustement des constantes cinétiques est effectué en gardant au maximum un certain sens physique (une cohérence vis-à-vis des données de la littérature et des observations expérimentales), mais il ajoute indéniablement un aspect paramétrique au modèle. Cependant, cette approche cinétique est incontournable dans le cas de la modélisation des laitiers LAC car ses phases minéralogiques ne sont pas thermodynamiquement stables. Il s'agit donc d'une difficulté intrinsèque à ce matériau. Par exemple, d'autres matériaux, comme les ciments, peuvent être modélisés sans cette approche cinétique (95).

*Tableau VI-8 : Constantes cinétiques intrinsèques (k) de précipitation/dissolution de minéraux introduites dans notre modèle géochimique*

| Minéral | k ($mol.m^{-2}.s^{-1}$) |
|---|---|
| Brownmillerite $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ | $5.10^{-8}$ |
| Calcite $CaCO_3$ | $1.10^{-6}$ |
| (Fe, Mn, Mg)O | $1.10^{-9}$ |
| Larnite $Ca_2SiO_4$ | $5.10^{-8}$ |
| Chaux CaO | $5.10^{-8}$ |
| Chromite $FeCr_2O_4$ | $1.10^{-8}$ |
| CSH0.8, CSH1.1, CSH1.7 | $1.10^{-8}$ |
| Manganite MnO(OH) | $1.10^{-8}$ |
| Portlandite $Ca(OH)_2$ | $1.10^{-8}$ |

*Remarques* :

Les lois cinétiques introduites dans le modèle (voir les scripts en Annexe 4) suivent une loi cinétique classique (présentée dans la partie A de ce chapitre).

On a estimé, a priori, que les cinétiques de dissolution des phases primaires contrôlaient indirectement les cinétiques de formation des phases secondaires. Cependant, nous avons observé que ce postulat n'était pas suffisant pour notre étude. Nous avons donc du également considérer des cinétiques de formation des phases secondaires (Tableau VI-8).

L'ajustement des constantes cinétiques est d'autant plus délicat que l'on considère plusieurs échelles de temps (de 15 jours lors du test statique à environ 2 ans en lysimètre).

De plus, on considère, par manque de données expérimentales, que les lois cinétiques ne varient pas en fonction des gammes de pH. Or, la cinétique d'une réaction est souvent plus rapide en milieu acide ou basique qu'en milieu neutre. Cette remarque concerne principalement la lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete qui présente un pH (8.5-9) inférieur à celui de la lixiviation statique (11.5 - 12).

### 3.2 Ralentissement du relargage du V lors de la lixiviation statique

Les courbes de relargage obtenues en laboratoire lors des essais de **lixiviation statique** des laitiers LAC traduisent un ralentissement des cinétiques de relargage de certains éléments (voir chapitre III, partie B).

Ce ralentissement s'exprime par un relargage important en début de test suivi d'un état de « pseudo-équilibre », lorsque la courbe atteint un plateau. L'évolution du pH des éluats en fonction du temps suggère également un ralentissement des cinétiques (voir chapitre III, partie B).

Ce ralentissement peut s'expliquer par un état stationnaire entre la dissolution d'une phase primaire (entraînant le relargage d'un élément) et la formation d'une phase secondaire (contrôlant la solubilité de cet élément).

Cependant, dans le **cas particulier du V**, le ralentissement observé ne peut s'expliquer ainsi. En effet, le relargage de cet élément ne semble pas être contrôlé par une phase secondaire. De plus, comme sa phase porteuse (la Brownmillerite) est fortement sous-saturée (Tableau VI-6), une loi cinétique classique ne permet pas non plus d'expliquer le contrôle cinétique observé. On rappelle que la vitesse de réaction d'un minéral est dépendante de la chimie de la solution de la solution dans lequel il est immergé. Plus l'écart à l'équilibre thermodynamique entre le minéral et la solution (IS $\approx$ 0) est important, et plus la réaction est rapide, et inversement.

Afin de reproduire la forme parabolique de la courbe de relargage du V, nous avons posé comme hypothèse qu'une pellicule d'altération se formait au cours de la lixiviation et jouait le rôle d'une barrière diffusive contrôlant le relargage du V (phénomène de passivation).

Cette hypothèse d'une couche protectrice a été simulée à l'aide d'un terme d'inhibition, défini précédemment, ajouté à la loi cinétique de dissolution de la phase porteuse du V ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) (voir les scripts en Annexe 4.c). Cette démarche, basée sur une hypothèse, sera discutée dans la suite du chapitre.

La pellicule d'altération est exprimée en terme générique d'hydroxydes de Fe(III) (Fe(OH)3(mcr)) pour des raisons numériques. Ce choix n'est cependant pas totalement arbitraire. Cette phase n'a pas été détectée lors de nos analyses, cependant la présence d'une fine couche d'hydroxydes de Fe(III) n'est pas totalement exclue. De plus, une analogie intéressante peut être réalisée avec l'étude de Schott et al. (244). Ces auteurs ont observé expérimentalement la formation d'une couche protectrice à base de Fe(III) (silicate riche en Fe(III)) lors de la dissolution de silicates de Fe(II).

Les coefficients empiriques du terme d'inhibition ($m_1$ = `power1 et Kj = half-sat)` sont ajustés à partir des données expérimentales (courbes de relargage du V lors des essais de lixiviation statique, rapport L/S 10 et L/S 100) (voir Annexe 4.c).

```
kinetics of Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
  area = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  inhibit {
    species = Fe(OH)3(mcr)
# rapport L/S = 10
    half-sat = 0.000005
# rapport L/S = 100
    half-sat = 0.001
    power1 = 2
```

## 4. Synthèse

Cette première étape d'initiation du modèle comporte trois aspects importants :

(1) Les constantes thermodynamiques associées aux réactions de dissolution des phases minéralogiques primaires qui composent le laitier LAC (notamment les phases porteuses du Cr et du V) ont été définies à partir des résultats des caractérisations cristallochimiques, puis introduites dans le modèle.

(2) Ce système est en déséquilibre thermodynamique. C'est pourquoi une approche cinétique, incontournable dans le cas de la modélisation des laitiers LAC, a due être abordée.

(3) Une simulation, consistant à récréer la paragenèse des laitiers LAC à partir de la composition chimique des éluats des tests de lixiviation statique, a permis de sélectionner et de valider la liste des phases secondaires.

# C. VALIDATION DU MODELE GEOCHIMIQUE

L'étape suivante consiste à valider ce modèle à partir des résultats expérimentaux de lixiviation statique des laitiers LAC (évolution minéralogique et courbes de relargage des éléments), puis à le tester dans deux autres scénarios de lixiviation : lixiviation dynamique à l'échelle du laboratoire et lixiviation en lysimètre (échelle pilote) (en première approximation, avant une démarche plus complète basée sur la modélisation couplée chimie/transport). Il s'agit de la démarche inverse à celle présentée précédemment (paragraphe B.2 de ce chapitre).

Le modèle géochimique initié et validé par les résultats de la lixiviation statique est-il suffisamment robuste afin de rester cohérent lorsque les « conditions aux limites » du système évoluent ? S'adapte-t-il à d'autres scénarios de lixiviation ?

Tout d'abord, les conditions expérimentales, spécifiques de chaque test de lixiviation que l'on souhaite simuler, doivent être retranscrites dans le modèle géochimique :

- rapport liquide/solide : masse initiale des phases primaires et volume de solution lixiviante
- distribution en taille des grains de laitiers LAC, et donc distribution surfacique de chaque phase minéralogique
- caractéristiques de la solution lixiviante (pH, température, composition chimique)
- débit de circulation de la solution lixiviante (pour la lixiviation dynamique)
- conditions atmosphériques (apport $CO_2$, $O_2$)

Notre démarche devra s'adapter au mieux aux lacunes expérimentales (en effet, certaines conditions expérimentales peuvent être mal connues).

Puis, les résultats calculés par le modèle pourront être confrontés à ceux obtenus expérimentalement : évolution minéralogique du laitier LAC (dissolution des phases primaires et formation de phases secondaires) et courbes de relargage des éléments contrôlées par les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'altération.

## 1. Modélisation de la lixiviation statique des laitiers LAC (rapport L/S fixe)

### 1.1 Description des conditions d'altération

Le script traduisant la lixiviation statique des laitiers LAC (L/S 10 et L/S 100) est reporté en Annexe 4.c.

#### *1.1.1 Taille des grains*

La taille des grains de laitier LAC utilisés lors de ce test est comprise entre 0 et 1 mm (voir chapitre II). La distribution en taille des grains de laitier LAC a été précédemment mesurée (Tableau VI-9).

*Tableau VI-9 : Distribution en taille des grains de laitiers LAC (lot de 6.25 kg)*

| Granulométrie | % massique |
|---|---|
| > 2mm | 66,8 |
| 500 µm – 2 mm | 23,7 |
| 200 – 500 µm | 4,8 |
| 80 – 200 µm | 3 |
| < 80 µm | 1,7 |

L'approche cinétique requiert la détermination des surfaces spécifiques (cm²/g) des phases minéralogiques primaires (voir la loi cinétique dans la partie A et le script en Annexe 4.c). Il nous faut donc traduire la distribution en taille des grains de laitier LAC en distribution de surfaces de chaque phase primaire.

Les grains les plus fins, inférieurs à 500 µm, représentent environ 30 % de la masse totale des laitiers LAC utilisés (inférieurs à 1 mm) (Tableau VI-9), mais ils représentent un pourcentage élevé de la surface totale (surface spécifique d'environ 40 cm²/g, supérieure à celle des grains de plus forte granulométrie). On a donc décidé de ne considérer qu'un tiers environ de la masse totale de laitier LAC (« masse réactive » de 33.3 g à L/S 10 et 3.33 g à L/S 100) (Tableau VI-9).

On rappelle que la surface spécifique des grains les plus fins (< 500 µm) a pu être estimée car les grains de laitier LAC sont très peu poreux. On peut donc assimiler leur surface spécifique à leur surface externe. A partir du volume occupé par une masse M des grains de laitiers LAC inférieurs à 500 µm (mesuré expérimentalement) et en considérant des billes sphériques, on a évalué la surface spécifique de ces grains à environ 40 cm²/g.

De plus, l'analyse des images prises au MEB-BSE sur des sections de grains de laitier LAC (programme *Traitement d'images MEB-BSE* (51)) nous a permis d'estimer la répartition surfacique des principales phases minéralogiques (voir chapitre IV). Enfin, la répartition massique des phases minéralogiques a également été évaluée (voir chapitre IV). On peut donc calculer la surface spécifique de chaque phase primaire (Tableau VI-10).

*Tableau VI-10 : Surface spécifique des phases minéralogiques primaires du laitier LAC non altéré (pour des grains de laitiers LAC inférieurs à 500 µm)*

| | Larnite | Brownmillerite | (Fe, Mn, Mg, Ca)O | Chaux | Calcite |
|---|---|---|---|---|---|
| % surfacique | 58 | 19 | 11 | 8 | 4 |
| % massique | 51 | 21 | 18 | 7 | 3 |
| Surface spécifique (cm²/g) | 45 | 37 | 25 | 45 | 55 |

On ajoute également dans le script deux minéraux `Larnite2` et `Lime2` (voir Annexe 4.c), correspondant un peu moins de 1 % en masse de particules très fines (billes sphériques de diamètre 1 µm présentant une surface spécifique de 1.8 m²/g). L'ajout de ces fines nous a permis de mieux reproduire le début des courbes de relargage.

```
mineral Larnite2 = 0.34 g, surface = 2 m2/g
mineral Lime2 = 0.046 g, surface = 2 m2/g
```

Ce postulat permet en effet de mieux appréhender la distribution en taille des grains de laitier LAC. A terme, le modèle pourra encore être amélioré en considérant un continuum en taille des grains de laitiers LAC, et donc une meilleure distribution des surfaces spécifiques.

*Remarque* : On a défini les fines par ces deux seuls minéraux (Larnite et Chaux) car il s'agit des minéraux qui réagissent le plus au cours de la lixiviation (Tableau VI-12).

Les surfaces spécifiques des phases secondaires sont toutes fixées à 0.1 m²/l à rapport L/S 10 et 0.01 m²/l à rapport L/S 100 (voir Annexe 4.c). Cette valeur n'est pas totalement arbitraire. Elle est estimée à partir de la somme des surfaces des minéraux primaires (environ 0.1 m²/l à rapport L/S 10 et environ 0.01 m²/l à rapport L/S 100) (voir le script en Annexe 4.c).

#### *1.1.2 Caractéristiques de la solution lixiviante*

La solution lixiviante est de l'eau pure (eau milli-Q) à pH 7. Son volume est 1000 ml. Il est considéré constant au cours de la lixiviation (`fix H2O`). La température est également fixée, elle est égale à 25 °C.

La mise en contact statique des grains de laitiers LAC avec la solution lixiviante est réalisée dans des flacons fermés, mais non totalement hermétiques. Il faudrait donc rigoureusement considérer un faible apport initial de $CO_2$ gazeux et de $O_2$ gazeux. Cependant ces apports gazeux sont faibles par rapport à ceux dans le lysimètre. De plus l'apport d'$O_2$ est délicat à modéliser car la cinétique de consommation d'$O_2$ est complexe (i.e. les cinétiques des réactions Redox). Nous ne considérons donc pas d'apports gazeux dans ce cas ci.

*Remarque* : On définit initialement des concentrations des espèces en solution très faibles ($10^{-10}$ mol/l) afin de favoriser la convergence numérique du code.

### 1.2 Confrontation du modèle géochimique et des résultats expérimentaux

#### *1.2.1 pH et conditions Redox*

La Figure VI-2 (a) compare l'évolution des pH mesurés expérimentalement et ceux calculés par CHESS au cours de la lixiviation statique des laitiers LAC à rapport L/S 10 et L/S 100. La Figure VI-2 (b) présente l'évolution des potentiels Redox (Eh) calculés. Rappelons que ces deux paramètres sont des variables du modèle, ils n'ont pas été fixés initialement.

Les valeurs de pH calculées par CHESS reproduisent très bien les valeurs mesurées expérimentalement (Figure VI-2 (a) et Tableau VI-11), et ce pour les deux rapport L/S différents. Ce résultat est important car le pH est un paramètre qui influence fortement la solubilité des éléments.

Les potentiels Eh calculés (Tableau VI-11) appartiennent à la gamme des potentiels d'électrodes mesurés expérimentalement (entre -0.3 et 0.3 V).

Le potentiel Redox du système est essentiellement contrôlé par le couple Magnétite/$Fe(OH)_3$ (i.e. couple Redox Fe(II)/Fe(III)). Ces phases sont à l'équilibre thermodynamique (IS = 0) (Tableau VI-12).

En effet, si on supprime $Fe(OH)_3$ du script, le potentiel Redox (Eh) chute à -525 mV. De plus, si on considère un apport de $O_2$ atmosphérique (en fixant une concentration de $O_2$ aqueux de $10^{-4}$ mol/l), le Eh devient égal à 500 mV, traduisant un milieu oxydant, et les teneurs en solution de Cr calculées sont alors affectées d'un facteur 10000. Nous verrons plus loin que la solubilité de cet élément présente une très forte sensibilité intrinsèque en fonction du Eh.

L'approche qui consiste à considérer la régulation du Eh par le couple Magnétite/$Fe(OH)_3$ est donc la mieux adaptée.

Les Eh finaux (à rapport L/S 10 et L/S 100) traduisent alors une fugacité en $O_2$ de $1.12\times10^{-37}$ (Tableau VI-11). Cette fugacité « théorique » est largement inférieure à la fugacité de l'$O_2$ atmosphérique (0.2 atm). Il faut donc considérer une « consommation » de l'oxygène dans les éluats, c'est-à-dire un effet tampon réducteur du système.

*Tableau VI-11 : Spéciation du Cr et du V (> $10^{-11}$ mol/l) en solution*

| Eluat | | L/S = 10, à 15 jours | L/S = 100, à 30 jours |
|---|---|---|---|
| pH | | 11.95 | 11.54 |
| Eh (V) | | -0.024 | $-10^{-5}$ |
| Fugacité ($O_2$) | | $1.12\times10^{-37}$ | $1.12\times10^{-37}$ |
| Equilibre des charges (eq/l) | | $-6.3\times10^{-9}$ | $-1.1\times10^{-9}$ |
| Force ionique | | 0.0152 | 0.006 |
| $VO_3OH^{2-}$ (mol/l) | V(V) | $8.5\times10^{-7}$ | $2.3\times10^{-6}$ |
| $HVO_4^{2-}$ (mol/l) | V(V) | $9.2\times10^{-8}$ | $2.5\times10^{-7}$ |
| $VO_4^{3-}$ (mol/l) | V(V) | $7.7\times10^{-9}$ | $6.8\times10^{-9}$ |
| $CrO_4^{2-}$ (mol/l) | Cr(VI) | $1.5\times10^{-9}$ | $1.9\times10^{-10}$ |
| $Cr(OH)_4^-$ (mol/l) | Cr(III) | $8.7\times10^{-11}$ | $3.2\times10^{-11}$ |

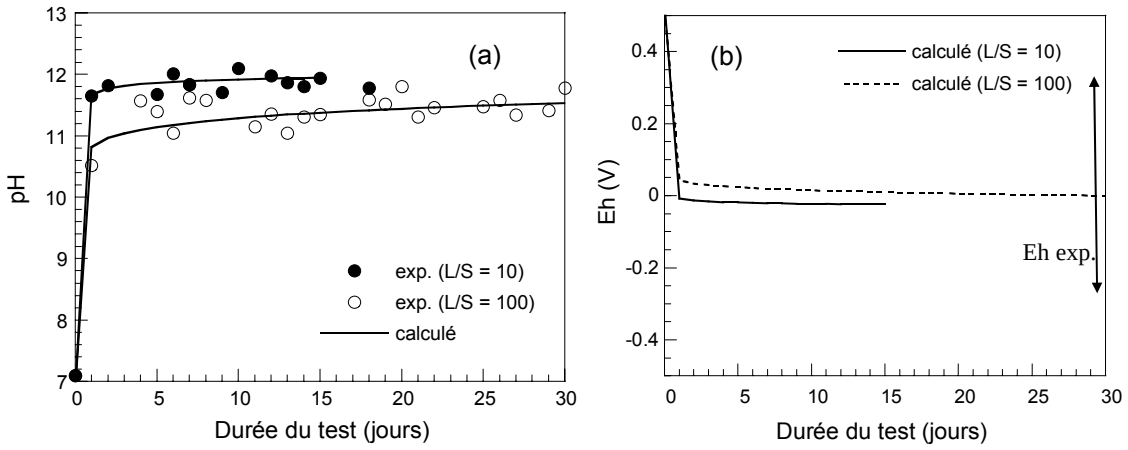



*Figure VI-2 : (a) Evolution des pH et des (b) Eh (mesurés expérimentalement (exp.) et calculés par CHESS (calculé)) au cours de la lixiviation statique (L/S 10 et 100).*

*Tableau VI-12 : Etats de saturation des différents minéraux*

| Minéraux | L/S = 10, à 15 jours | | | L/S = 100, à 30 jours | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Masse finale (g) | IS* | | Masse finale (g) | IS* | |
| Phases primaires | | | ΔM (%) | | | ΔM (%) |
| Larnite | 16.17 | -2.13 | - 4.9 | 1.53 | -3.13 | - 9.5 |
| Larnite2 (fines) | ≈ 0 | -2.13 | - 100 | ≈ 0 | -3.13 | - 100 |
| Brownmillerite + Cr, V | 6.98 | -14.64 | - 0.2 | 0.66 | -16.36 | - 5.2 |
| (Fe, Mn, Mg)O + Cr | 6.00 | -6.80 | - 0.02 | 0.60 | -6.80 | - 0.04 |
| Calcite | 1.00 | 0 | - 0.1 | 0.10 | 0 | - 1.0 |
| Chaux | 2.26 | -11.20 | - 1.6 | 0.22 | -12.33 | - 3.2 |
| Chaux2 (fines) | ≈ 0 | -11.20 | - 100 | ≈ 0 | -12.33 | - 100 |
| Phases secondaires | | | g/g LAC | | | g/g LAC** |
| CSH1.7 | 0.91 | 0.72 | 0.027 | $10^{-4}$ | 0.06 | 0 |
| CSH1.1 | 0.25 | 0.27 | 0.007 | 0.02 | 0.29 | $10^{-3}$ |
| CSH0.8 | 0.08 | -0.47 | 0.002 | 0.09 | 0.39 | 0.007 |
| Magnétite | 0.003 | 0 | $10^{-4}$ | 0.001 | 0 | $10^{-4}$ |
| Chromite | $10^{-4}$ | $10^{-4}$ | $10^{-6}$ | $10^{-4}$ | 0 | $10^{-5}$ |
| Brucite | $10^{-4}$ | 0 | $10^{-5}$ | $10^{-5}$ | 0 | $10^{-6}$ |
| Fe(OH)3 mcr*** | 0.004 | 0 | $10^{-4}$ | 0.02 | 0 | 0.014 |
| Diaspore | 0 | -0.77 | | 0.001 | 0.01 | $10^{-4}$ |
| Manganite | $10^{-4}$ | $10^{-3}$ | $10^{-5}$ | $10^{-4}$ | 0 | $10^{-5}$ |

** Indice de saturation ** à 15 jours *** couche de passivation*

### *1.2.2 Relargage des éléments (Ca, Si, Fe, Mn, Mg et Al)*

Les résultats fournis par CHESS reproduisent correctement les courbes de relargage du Ca et du Si (Figure VI-3).

Remarque : Les échelles des figures comparant les courbes de relargage calculées et celles expérimentales sont des échelles en log 10. On utilise cette représentation car l'objectif du modèle est ici de recalculer les **gammes de concentrations** des éléments dans les éluats (ex. concentration en Ca de l'ordre de la centaine de mg/l), et non pas de recalculer précisément les valeurs des concentrations. De plus, le modèle recalcule simultanément les concentrations dans les éluats de plusieurs éléments. Les concentrations en Ca des éluats s'expriment en mg/l, mais d'autres, par exemple celle du Fe, s'expriment en µg/l. L'échelle log 10 permet alors de mieux évaluer la robustesse du modèle pour l'ensemble des éléments analysés, c'est-à-dire de visualiser si les concentrations calculées par le modèle sont cohérentes avec les gammes de concentrations des éléments dans les éluats (solubilité exprimée en mg/l ou en µg/l).

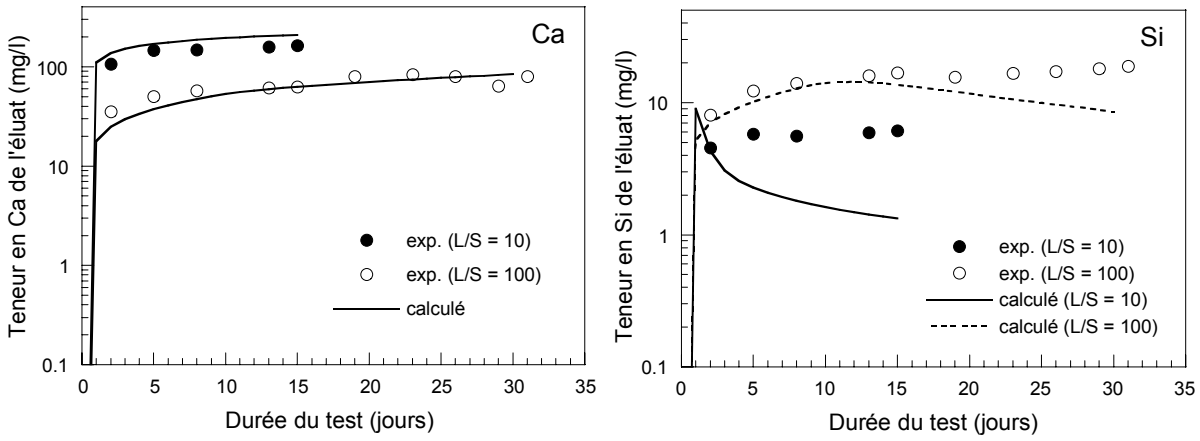



*Figure VI-3 : Comparaison des courbes de relargage expérimentales et calculées par CHESS du Ca et du Si*

La dissolution de la Larnite (IS < 0) est à l'origine du Si en solution (Tableau VI-12, ΔM). On observe également que les teneurs en Si des éluats sont contrôlées par la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) (Figure VI-4 et Tableau VI-12) :

- majoritairement CSH1.7 (rapport Ca/Si = 1.7) à rapport L/S 10
- majoritairement CSH0.8 (rapport Ca/Si = 0.8) à rapport L/S 100

On rappelle que la réaction de dissolution (ou hydratation) de la Larnite se décompose en trois réactions simultanées (voir chapitre IV) :

- dissolution incongruente des grains de Larnite :

$$Ca_2SiO_4 + 4\ H^+ \rightarrow SiO_2(aq) + 2\ Ca^{2+} + 2\ H_2O$$

- précipitation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) :

$$n\ Ca^{2+} + SiO_2(aq) + 2n\ H_2O \rightarrow CSH_n + 2n\ H^+$$

- précipitation éventuelle de Portlandite :

$$Ca^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\ H^+$$

Plusieurs types de C-S-H (à différents rapports Ca/Si) peuvent coexister, car nous avons défini des cinétiques de formation de ces phases. Rappelons que la loi cinétique qui régit la formation des C-S-H est fonction de leur indice de saturation ($\Omega$, voir partie A). Plus l'indice de saturation d'un minéral est élevé est plus la vitesse de réaction (précipitation ou dissolution) est élevée. Ainsi, le C-S-H1.7 qui présente l'indice de saturation le plus élevé à rapport L/S 10 (par rapport aux autres C-S-H) possède la cinétique de formation la plus élevée (Figure VI-4). La masse finale de C-S-H1.7 est alors la plus importante (Tableau VI-12).

De plus, il a été montré que plus le pH de la solution augmente, et plus le rapport Ca/Si des C-S-H formés était élevé (95). Cette observation permet d'expliquer la formation initiale de C-S-H0.8 à rapport L/S 10 (Figure VI-4).

Le pH de l'éluat à rapport L/S 100 est plus faible que celui à rapport L/S 10. Cette différence de pH peut expliquer en partie la formation majoritaire des C-S-H ayant un rapport Ca/Si plus faible (CSH0.8) à rapport L/S 100 (Figure VI-4). Enfin, le contrôle de la solubilité du Si par les C-S-H intervient plus tardivement à rapport L/S 100. Ces résultats permettent d'expliquer les teneurs en Si des éluats plus élevées à rapport L/S 100 qu'à rapport L/S 10 (voir chapitre III).

On peut également noter que la dissolution très rapide des fines (Larnite2 et de la Chaux2), qui intervient dans les 2 premiers jours, explique le relargage important au début des courbes (Tableau VI-12).

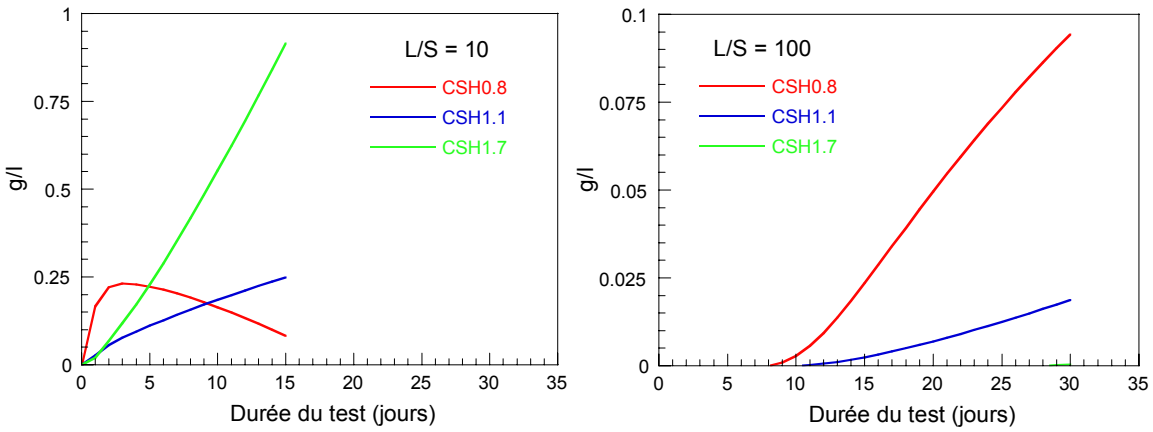



*Figure VI-4 : Formation de CSH issus de l'altération de la Larnite à rapport L/S 10 et L/S 100*

*Remarque* : Notre étude cristallochimique ne s'est pas portée prioritairement sur les grains de laitiers LAC altérés au cours de la lixiviation statique. La présence des C-S-H, révélée par le modèle géochimique, pourra être confirmée (ou non) par des analyses au MEB-EDS de la zone altérée (voir chapitre IV).

La Figure VI-5 compare les courbes de relargage de Mg, Fe, Mn et Al calculées par CHESS avec celles mesurées expérimentalement. Le modèle recalcule correctement les gammes de concentrations des éluats.

Ces résultats sont liés à la bonne simulation de la paragenèse des laitiers LAC altérés. En effet, le modèle reproduit correctement l'évolution minéralogique du système. Ces éléments sont peu mobiles car leurs phases porteuses sont peu altérées (Tableau VI-12, $\Delta$M). De plus, le modèle indique des contrôles de solubilité de ces éléments par la formation de phases secondaires : Brucite pour le Mg, Magnétite pour le Fe, Diaspore pour l'Al et Manganite pour le Mn. Ces phases sont à l'équilibre thermodynamique (Tableau VI-12) et leur croissance en fonction du temps de la lixiviation est linéaire.

Ces résultats sont cohérents avec les mécanismes réactionnels proposés à la suite de l'étude structurale des laitiers LAC (voir chapitre IV), et proposent également des hypothèses complémentaires qu'il sera intéressant de valider expérimentalement (ex. formation de Manganite).

Il faut noter que le modèle recalcule les gammes de concentrations en Al des éluats mais qu'il ne permet pas de reproduire correctement l'effet du rapport L/S sur le relargage de cet élément (expérimentalement, nous avons observé des concentrations plus élevées à rapport L/S 10).

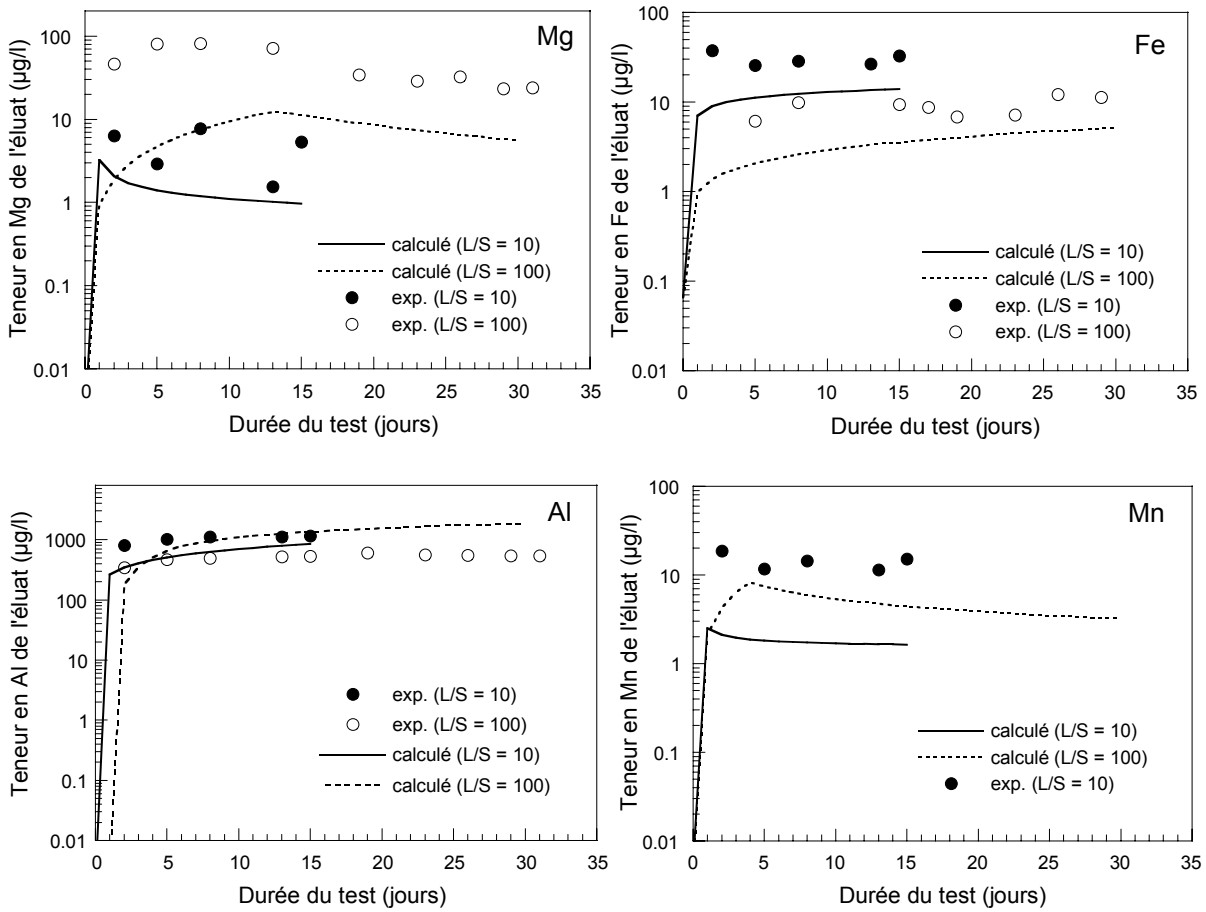



*Figure VI-5 : Comparaison des courbes de relargage expérimentales et calculées par CHESS de Mg, Fe, Al et Mn*

*Remarque* : La courbe de relargage expérimentale du Mn à rapport L/S 100 n'est pas représentée car les teneurs en Mn de l'éluat sont alors inférieures à la limite détection de l'ICP-AES.

### *1.2.3 Comportement à la lixiviation du chrome et du vanadium*

La Figure VI-6 présente les résultats obtenus pour le Cr. L'allure des courbes calculées par CHESS est cohérente avec les résultats expérimentaux. Elles traduisent en effet la très faible mobilité du Cr (voir chapitre III), contrôlée par la formation de la Chromite (Tableau VI-12) (voir chapitre V).

Cependant, les gammes de concentrations attendues ne sont pas recalculées correctement par le modèle. La solubilité de cet élément est très délicate à reproduire à l'aide d'un code géochimique car la mobilité de cet élément présente une très forte sensibilité intrinsèque aux conditions Redox. A titre d'exemple, la concentration du Cr(VI) en solution est multipliée par 10 pour une variation de Eh de seulement 0.07 V (entre -0.02 V et 0.05 V) (Figure VI-7).

Il faudrait donc ajuster la valeur du Eh afin de mieux reproduire les courbes de relargage du Cr. Mais, on rappelle que le Eh est une variable du modèle et que sa valeur n'est pas fixée initialement. Il faudrait également considérer la cinétique d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), très lente si l'oxygène est le seul élément oxydant (voir chapitre V) (148).

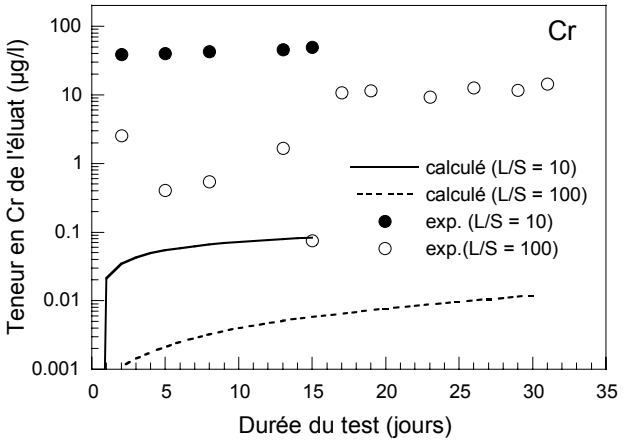



*Figure VI-6 : Comparaison des courbes expérimentales et calculées par CHESS du relargage du Cr*

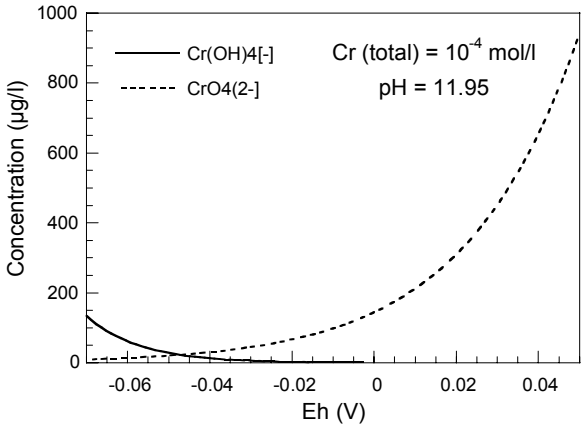



*Figure VI-7 : Spéciation du Cr en solution en fonction du Eh, pour un pH égal à 11.95*

La Figure VI-8 (a) compare la courbe de relargage du V calculée par la modèle à celle obtenue expérimentalement. Le modèle reproduit correctement le relargage du V. Il indique également que le V en solution est majoritairement sous forme de V(V) (Tableau VI-11).

Cependant, on rappelle que l'on a ajouté un terme d'inhibition à la loi cinétique afin de modéliser le ralentissement du relargage du V, et que les coefficients empiriques de ce terme ont été ajustés sur la courbe de relargage expérimentale du V (ce qui explique la très bonne reproduction des teneurs en V des éluats).

On a ainsi considéré la formation d'une pellicule d'altération exprimée en terme générique de Fe(OH)3 mcr. Cette couche de passivation est plus épaisse à rapport L/S 100 qu'à rapport L/S 10 (Tableau VI-12). On s'attend donc à un plus faible relargage du V à rapport L/S 100. Or nous observons le contraire (pour les courbes expérimentales et celles calculées), du fait de la dissolution plus importante de la Brownmillerite à rapport L/S 100 (Tableau VI-12).

La simulation du contrôle cinétique du relargage du V par l'intermédiaire d'une pellicule d'altération reste donc discutable. Cette approche paramétrique devra être améliorée.

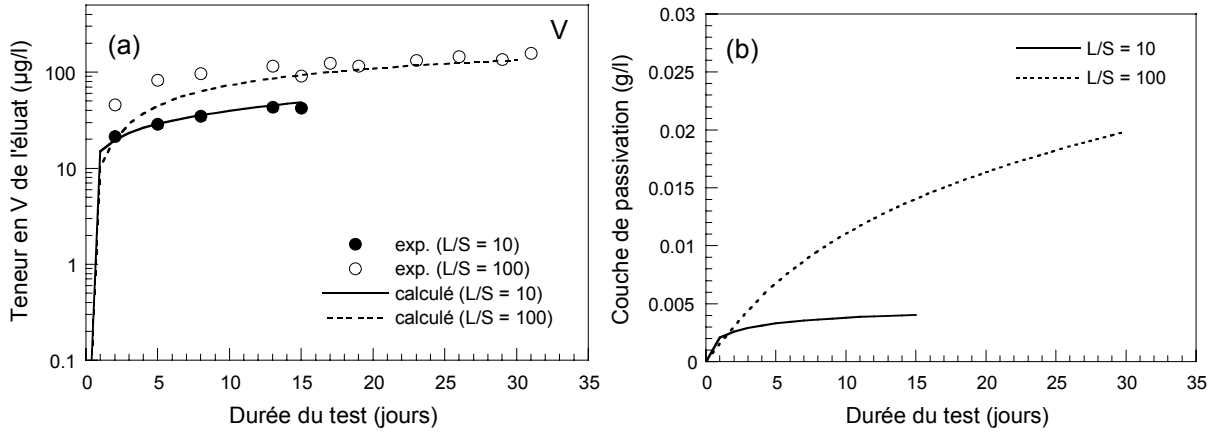



*Figure VI-8 : (a) Comparaison des courbes expérimentales et calculées par CHESS du relargage du V et (b) formation de la couche de passivation en fonction du temps*

Ces résultats nous permettent de valider le modèle géochimique construit. En effet, il permet de modéliser l'évolution minéralogique du laitier LAC lors des **essais de lixiviation statique** et de recalculer les gammes des flux d'éléments émis.

Ce modèle s'adapte-il aussi bien dans des conditions de lixiviation dynamique en laboratoire et en lysimètre ?

## 2. Modélisation de la lixiviation dynamique des laitiers LAC en CTG-Leachcrete

### 2.1 Description des conditions d'altération

Le script traduisant la lixiviation dynamique des laitiers LAC en CTG-Leachcrete est reporté en Annexe 4.d.

### *2.1.1 Rapport L/S et surfaces spécifiques*

Un rapport L/S de 20 est fixé dans le réacteur du CTG-Leachcrete avec L = 1243 ml et S = 62.2 g (4 grains de laitier LAC). Les surfaces spécifiques de chaque grain ont été estimées expérimentalement. Elles sont comprises entre 0.7 et 1 cm²/g (voir chapitre II). On peut donc en déduire une estimation approximative des surfaces spécifiques de chaque phase minéralogique primaire (Tableau VI-13).

*Tableau VI-13 : Surface spécifique des phases minéralogiques primaires du laitier LAC non altéré (grains de plusieurs centimètres)*

| | Larnite | Brownmillerite | (Fe, Mn, Mg, Ca)O | Chaux | Calcite |
|---|---|---|---|---|---|
| % surfacique | 58 | 19 | 11 | 8 | 4 |
| % massique | 51 | 21 | 18 | 7 | 3 |
| Surface spécifique (cm²/g) | 3.8 | 3.1 | 2.0 | 3.7 | 4.6 |

*Remarque : on considère la masse totale de laitiers LAC.*

Les surfaces spécifiques des phases secondaires sont fixées à 0.01 m²/l. Cette valeur est fixée approximativement, comme précédemment, en se basant sur la somme des surfaces des minéraux primaires.

Le volume de solution dans le réacteur est constant au cours de la lixiviation (`fix H2O`) et la température est régulée à 25 °C (voir la description du montage expérimental au chapitre II).

### *2.1.2 Simulation simplifiée du processus de lixiviation dynamique : l'option flush*

Le code géochimique CHESS offre la possibilité de réaliser une simulation simplifiée (*look-and-feel simulation*) du processus de lixiviation dynamique à l'aide de l'option `flush` de CHESS (91).

Cette option décrit un procédé au cours duquel, à intervalles de temps réguliers, une partie (ou la totalité) de la solution en contact avec les minéraux (grains de laitier LAC), est « remplacée » par une autre solution. Le terme `samples` est égal au nombre de renouvellement. Ce procédé peut être assimilée à une lixiviation semi-dynamique.

```
pH = 7
flush-with {
  volume = 892 l
  fug CO2(g) = 3.7e-4
time = 130 days
samples = 1300
```

Le débit de circulation de la solution lixiviante est compris entre 4.5 et 5 ml/h, ce qui correspond au renouvellement complet de la solution toutes les 4.4 heures (soit 5.5 renouvellements/jour et 6.86 L de

solution/jour). Après 130 jours de lixiviation dynamique, les grains de laitiers LAC auront donc été en contact avec 892 litres de solution lixiviante (eau pure à pH 7).

On admet arbitrairement que la goutte d'eau qui « entre » dans le réacteur est à l'équilibre avec le $CO_2$ atmosphérique (fugacité $CO_2$ = 3.7. $10^{-4}$).

Une simulation plus précise de ce test de lixiviation dynamique ne pourra être abordée qu'avec un code couplant les équilibres géochimiques, les mécanismes de transport comme la dispersion ou la diffusion et les conditions hydrodynamiques du système (code couplé chimie-transport, ex. HYTEC basé sur CHESS).

*Rappel*: La courbe de relargage du V lors de la lixiviation dynamique ne présente pas de ralentissement (courbe linéaire et non parabolique) (voir chapitre III, partie C). Aucun terme d'inhibition n'est donc ajouté à la loi cinétique de dissolution de la Brownmillerite (comme pour la lixiviation statique).

### 2.2 Confrontation du modèle géochimique et des résultats expérimentaux

#### *2.2.1 pH et conditions Redox*

Le pH calculé par CHESS est légèrement supérieur à celui mesuré expérimentalement dans le réacteur (Figure VI-9 (a) et Tableau VI-14) Cependant, ce résultat n'est pas surprenant car le pH calculé correspond au pH à l'interface solide/liquide entre les grains de laitiers LAC et la solution lixiviante. Il est imposé par un équilibre local avec les phases minéralogiques qui composent les laitiers LAC. Le pH expérimental est celui mesuré dans le réacteur (1.24 l de solution lixiviante) et peut donc être inférieur à ce pH local.

On met ici en évidence les limites du code CHESS dans la modélisation de la lixiviation dynamique. L'utilisation d'un code couplé chimie-transport nous permettrait de considérer simultanément les réactions et les échanges qui ont lieu dans les différents compartiments du réacteur, aux conditions hydrodynamiques variées, et ainsi de proposer une « distribution » du pH dans le réacteur.

Mais le code CHESS permet d'étudier l'influence du débit de recirculation sur le pH de la solution lixiviante (Figure VI-9 (a)). On observe que le pH augmente et se rapproche du pH obtenu lors de la lixiviation statique lorsque le débit de recirculation est divisé par 10 (débit/10), et le pH diminue lorsque le débit croît (multiplié par 2, débit*2). Ces résultats sont intéressants car le code nous permet de simuler des variations de débits très importantes, non accessibles en laboratoire à l'aide du montage expérimental utilisé (limitations liées à la puissance chauffe-ballon utilisé).

Le potentiel Redox (Eh) calculé reproduit la gamme de valeurs des potentiels d'électrodes mesurés expérimentalement dans le réacteur (entre 120 et 160 mV) (voir chapitre II) (Figure VI-9 (b) et Tableau VI-14). Comme précédemment lors du test de lixiviation statique, le couple Magnétite/$Fe(OH)_3$ contrôle les conditions Redox du système (Tableau VI-15). Si on supprime $Fe(OH)_3$ du script ou si on considère que la goutte d'eau qui entre dans le réacteur est en équilibre avec le $O_2$ atmosphérique (fugacité $O_2$ = 0.2), le milieu devient oxydant (Eh > 600 mV) et les teneurs de Cr en solution calculées

augmentent fortement. Cette régulation du Eh par les minéraux maintient une fugacité en $O_2$ dans le réacteur constante : on observe une fugacité théorique de $1.1197\times10^{-37}$ (Tableau VI-14).

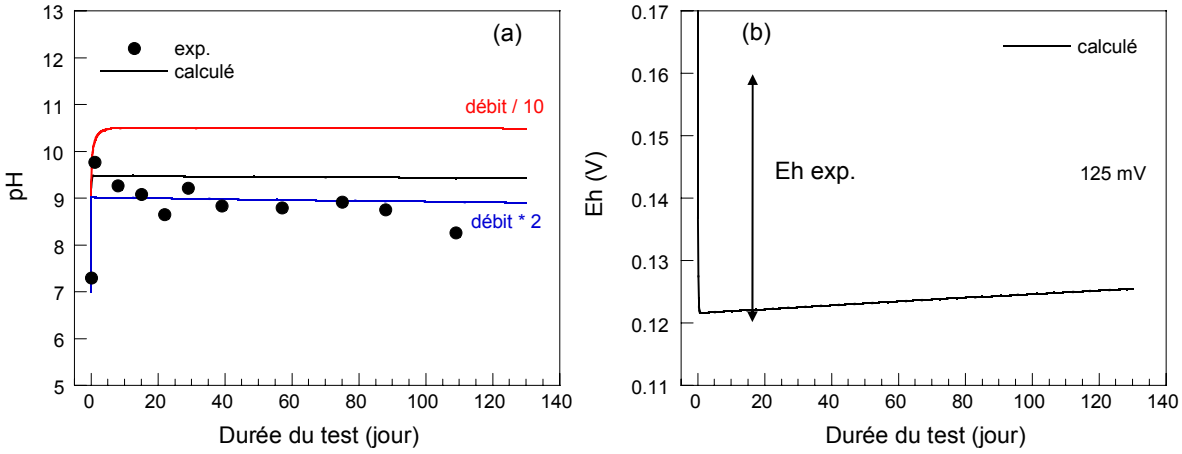



*Figure VI-9 : Evolution du pH et du Eh (mesurés expérimentalement (exp.) et calculés par CHESS (calculé)) dans le réacteur du montage CTG-Leachcrete en fonction du temps.*

*Tableau VI-14 : Spéciation du Cr et du V en solution*

| Eluat | | à 130 jours |
|---|---|---|
| pH | | 9.428 |
| Eh (V) | | 0.12 |
| Fugacité $O_2$ | | $1.12\times10^{-37}$ |
| Equilibre des charges (eq/l) | | $2.87\times10^{-13}$ |
| Force ionique | | $8.30\times10^{-5}$ |
| $VO_3OH^{2-}$ (mol/l) | V(V) | $3.75\times10^{-8}$ |
| $HVO_4^{2-}$ (mol/l) | V(V) | $4.04\times10^{-9}$ |
| $H_2VO_4^{-}$ (mol/l) | V(V) | $1.77\times10^{-10}$ |

### *2.2.2 Courbes de relargage des éléments*

La Figure VI-10 compare les courbes calculées (relargage cumulé) avec les courbes expérimentales.

Les résultats du modèle pourront être améliorés, mais cependant ce modèle permet déjà recalculer simultanément les gammes des flux d'éléments émis (flux cumulés) : en g/kg pour le Ca et le Si et en mg/kg pour les autres éléments. Ces résultats sont satisfaisants pour une première approche de modélisation basée sur un code de spéciation géochimique, ne prenant pas en compte les phénomènes de transports et les conditions hydrodynamiques du système.

*Remarque* : La modélisation du relargage du Mn et du Mg pourra être amélioré en simulant une dissolution incongruente de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O (développements du code en cours de réalisation).

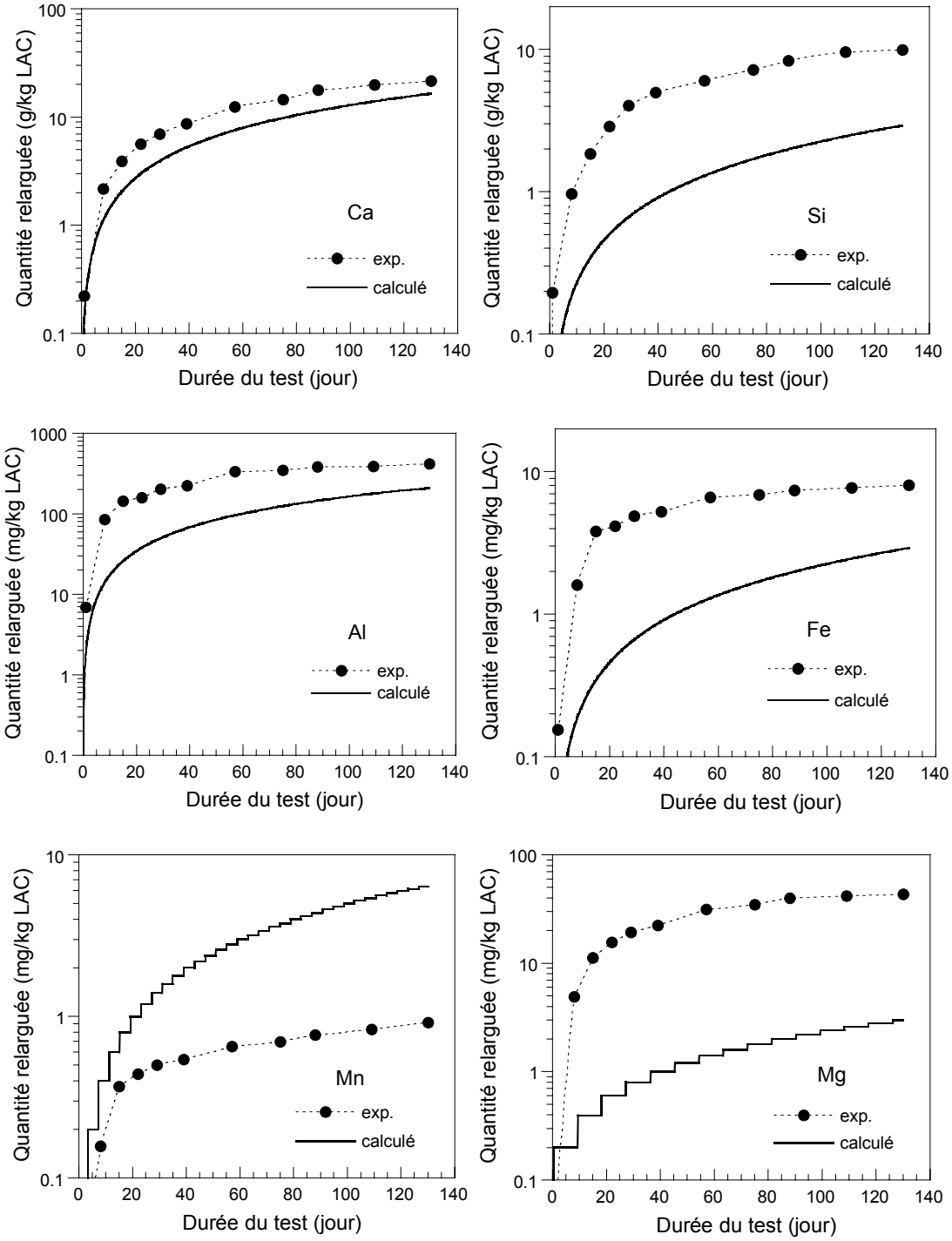



*Figure VI-10 : Comparaison des courbes de relargage cumulé expérimentales et calculées par CHESS*

Notre modèle géochimique reproduit également correctement le relargage expérimentale du V (Figure VI-11). Aucune phase secondaire ne semble piéger le V mis en solution lors de la dissolution de la Brownmillerite (Tableau VI-15). Les résultats indiquent également que le V en solution est majoritairement sous forme V(V) (Tableau VI-14).

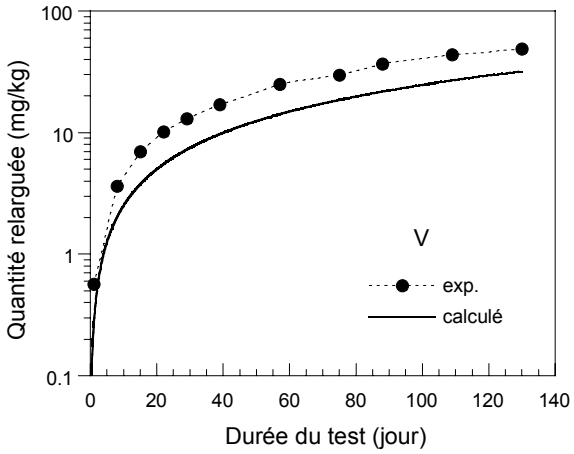



*Figure VI-11 : Comparaison des courbes expérimentales et calculées par CHESS du relargage cumulé du V*

Enfin, le modèle indique une absence de relargage du Cr. Cependant, nous avons vu précédemment que le relargage de cet élément était intrinsèquement fortement influencé par les conditions Redox et qu'il était difficile de reproduire le relargage du Cr sans un ajustement du Eh.

### *2.2.3 Evolution minéralogique*

Le modèle proposé, basé sur un code géochimique, ne prétend pas reproduire quantitativement le relargage des éléments lors de la lixiviation dynamique. Mais il s'adapte relativement bien aux conditions de ce scénario. En effet, il reproduit correctement la paragenèse des laitiers LAC lixiviés.

Le Tableau VI-15 renseigne sur l'évolution des phases minéralogiques primaires au cours de la lixiviation. L'altération des phases primaires est significative. On peut également noter que la Calcite est sous-saturée et se dissout (contrairement au test statique).

Malgré un débit de circulation relativement important, des phases secondaires se forment (Magnétite, Chromite, Diaspore). Cependant, la formation de ces phases est moins importante car les éléments relargués sont entraînés dans le ballon d'accumulation du CTG-Leachcrete via le trop-plein.

Enfin le relargage du Si n'est pas contrôlé par la formation de C-S-H : ces phases restent sous-saturées, IS < -10, et ne précipitent pas.

*Tableau VI-15 : Etats de saturation des différents minéraux*

| Minéraux | à 130 jours | | |
|---|---|---|---|
| | Masse finale (g) | IS* | ΔM (%) |
| Phases primaires | | | |
| Larnite | 29.77 | -15.19 | - 5.8 |
| Brownmillerite + Cr, V | 12.15 | -28.24 | - 6.9 |
| (Fe, Mn, Mg)O + Cr | 10.94 | -9.42 | - 2.3 |
| Calcite | 1.12 | -1.74 | - 41.0 |
| Chaux | 4.25 | -18.31 | - 3.4 |
| Phases secondaires | | | |
| Magnétite | 0.0203 | 0 | |
| $Fe(OH)_3$(mcr) | 0.3162 | 0 | |
| Chromite | 0.0031 | 0 | |
| Diaspore | 0.0363 | 0.16 | |

**Indice de saturation*

## 3. Modélisation de l'altération des laitiers LAC en lysimètre

### 3.1 Description des conditions d'altérations

Le script traduisant l'altération des laitiers LAC en lysimètre est reporté en Annexe 4.e.

#### *3.1.1 Masse et volume considérés*

La masse totale de laitier LAC dans le lysimètre est de 1559 kg. Le volume non occupé, ou porosité, est estimée à 44 % du volume total (voir chapitre II). La principale différence qui différencie le lysimètre des essais en laboratoire concerne ses conditions de non saturation, qui autorisent la circulation de flux gazeux ($CO_2$ et $O_2$ atmosphérique).

Ce système peut être considéré schématiquement comme 100 empilements de $dm^3$ ($1\times1\times1$ dm) (Figure VI-12). On pose comme hypothèse que seul les laitiers LAC présents dans le premier $dm^3$ (en surface du lysimètre) réagissent lors de l'infiltration de la pluie (la solution lixiviante) et qu'ils protègent les grains de laitiers LAC situés en dessous (Figure VI-12).

Il s'agit seulement d'une première approximation. Plus rigoureusement, il faudrait considérer un enchaînement de réactions en cascade. L'éluat en sortie de la première maille ($dm^3$ en surface) correspondant à la solution lixiviante de la maille inférieure, et ainsi de suite. Cependant, le code CHESS n'est pas adapté à ces calculs complexes. Un tel scénario nécessite l'utilisation d'un code couplé chimie/transport.

Ce premier modèle reste cependant intéressant car les enjeux liés au transfert d'échelle dans le cadre d'une valorisation maîtrisée des déchets, transfert du laboratoire au site de réutilisation en grandeur réelle, sont très importants.

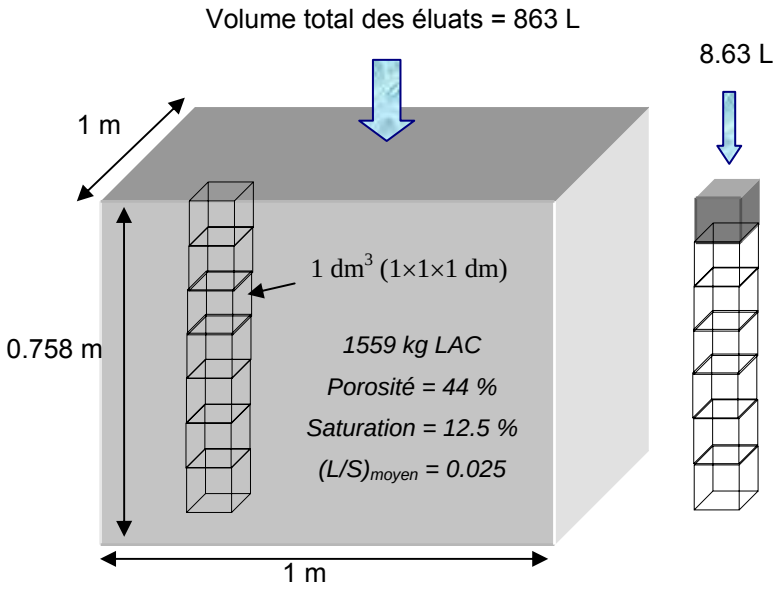



*Figure VI-12 : Représentation du lysimètre*

On raisonne donc par rapport à un volume de 1 $dm^3$ du lysimètre, contenant environ 2 kg de laitier LAC (grains inférieurs à 22 mm). Le rapport L/S mesuré expérimentalement entre deux prélèvements est très faible, il est en moyenne égal à 0.022 (voir chapitre II). Le volume de solution correspondant est donc d'environ 55 ml, ce qui correspond à un degré de saturation proche de 12.5 %.

```
volume = 0.055 l
```

Comme pour les tests statiques, on pose l'hypothèse que les grains les plus fins (inférieurs à 500 µm) contrôlent le système. On considère donc comme « masse réactive » environ 10 % de la masse totale (Tableau VI-9). Des surfaces spécifiques identiques à celles utilisées lors de la modélisation des tests de lixiviation statique sont donc définies (Tableau VI-10).

On considère également environ un peu moins de 1 % en masse de particules très fines (billes sphériques de diamètre 1 µm) (`Larnite2` et `Lime2`).

### *3.1.2 Caractéristiques de la solution lixiviante*

La solution lixiviante qui circule dans le lysimètre est la pluie locale. Son pH a été mesuré pendant les 640 jours du test. Le pH moyen de la pluie est 5.9 (voir chapitre II). On estime que la température moyenne annuelle est d'environ 12 °C (à Nantes).

La lixiviation des grains de laitier LAC par la pluie locale est simulée à l'aide de l'option `flush` de CHESS. Le volume total des éluats recueillis à la base du lysimètre est de 863 litres. On estime donc

une entrée moyenne d'eau de pluie de 8.63 litres par $dm^3$. La variabilité dans le temps des apports en solution lixiviante (la pluie), en terme de volume et de pH, n'est donc pas considérée.

```
temp = 12 C
fix temp
flush-with {
  volume = 8.63 l
  pH = 5.9
duration = 640 days
samples = 6400
```

*3.1.3 Correction du coefficient d'activité*

Dans une solution, l'activité d'une molécule dissoute ($A_i$) est reliée à sa concentration [$A_i$] par le *coefficient d'activité* $\gamma_i$ :

$$(A_i) = \gamma_i [A_i] \quad \textit{(Équation VI-10)}$$

La grandeur déterminante pour fixer le coefficient $\gamma_i$ est la force ionique de la solution I. En effet, à part dans les solutions très diluées, les divers éléments en solution interagissent. Plus la solution est concentrée et plus cette interaction est forte.

CHESS propose plusieurs modèles de correction d'activité, afin de calculer les coefficients d'activité. Il utilise par défaut la formule de Davies tronquée. La formule empirique de Davies dérive du modèle physico-chimique de Debye-Hückel et est applicable pour des solutions faiblement à modérément minéralisées ($I \leq 0.5$ mol/kg). Si le fluide est très minéralisé, il devient nécessaire de considérer des théories plus complexes de correction d'activité qui ne sont plus basées sur la seule charge des ions (91).

Le rapport L/S dans le lysimètre est peu important (en moyenne 0.025). Le volume de solution considérée est très faible et sa force ionique est très élevée. On sélectionne donc le modèle de correction de l'activité basée sur la formule *B-dot* (91).

```
fix H2O
correction-model = b-dot
solvent = helgeson
```

La formule appelée B-dot est basée sur l'équation de Debye-Hückel's mais contient le terme de correction de Davies qui dépend de la température (245) :

$$\log_{10} \gamma_j = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1+Ba_j\sqrt{I}} + BI$$

Ce modèle est adapté pour des solutions avec une force ionique supérieur à 1.

Le terme B-dot est relié à la température par un fonction polynomiale. Les coefficients A et B ont été déterminés pour des températures comprises entre 0 et 300 °C (Tableau VI-16). Les valeurs des trois paramètres de la formule B-dot sont fournis par la base de données LLNL EQ3/6 et sont interpolés par CHESS.

*Tableau VI-16 : Valeurs des paramètres empiriques A, B et B-dot du modèle de correction B-dot d'après la base de données complète de LLNL (V8.R6)*

| T (°C) | $A$ | $B$ | $\dot{B}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0.4939 | 0.3253 | 0.0374 |
| 25 | 0.5114 | 0.3288 | 0.0410 |
| 60 | 0.5465 | 0.3346 | 0.0440 |
| 100 | 0.5995 | 0.3421 | 0.0460 |
| 150 | 0.6855 | 0.3525 | 0.0470 |
| 200 | 0.7994 | 0.3639 | 0.0470 |
| 250 | 0.9593 | 0.3766 | 0.0340 |
| 300 | 1.2180 | 0.3925 | 0.0000 |

*Remarque* : `fix H2O` permet de fixer le volume de solution et ainsi d'éviter toute consommation d'eau par les réactions chimiques qui ont lieu au sein du lysimètre.

### *3.1.4 Conditions Redox*

Les Eh des éluats calculés lors des essais précédents (lixiviation statique et lixiviation dynamique en laboratoire) correspondent tous à une fugacité « fictive » en $O_2$ de $1.12\times10^{-37}$ (Tableau VI-11 et Tableau VI-14). On décide donc de tamponner formellement la fugacité en oxygène dans le lysimètre. Cette fugacité « théorique » est largement inférieure à la fugacité du $O_2$ atmosphérique (0.2 atm).

```
fug O2(g) = 1.2e-37
fix O2(g)
```

Ce tampon en oxygène permet de suivre l'évolution du Eh avec le pH (Figure VI-13). En effet, le potentiel Redox (Eh) est relié au pH (pe = 20.60 – pH et Eh = 0.059 pe à 25°C et $P(O_2)$ = 0.2 atm, voir les équations présentées plus haut). Ainsi, à pH acide (pH = 2), un Eh de 0 V correspond à des conditions réductrices, alors qu'en milieu basique (pH = 12) ce même Eh traduit des conditions plutôt oxydantes (Figure VI-13, (a)).

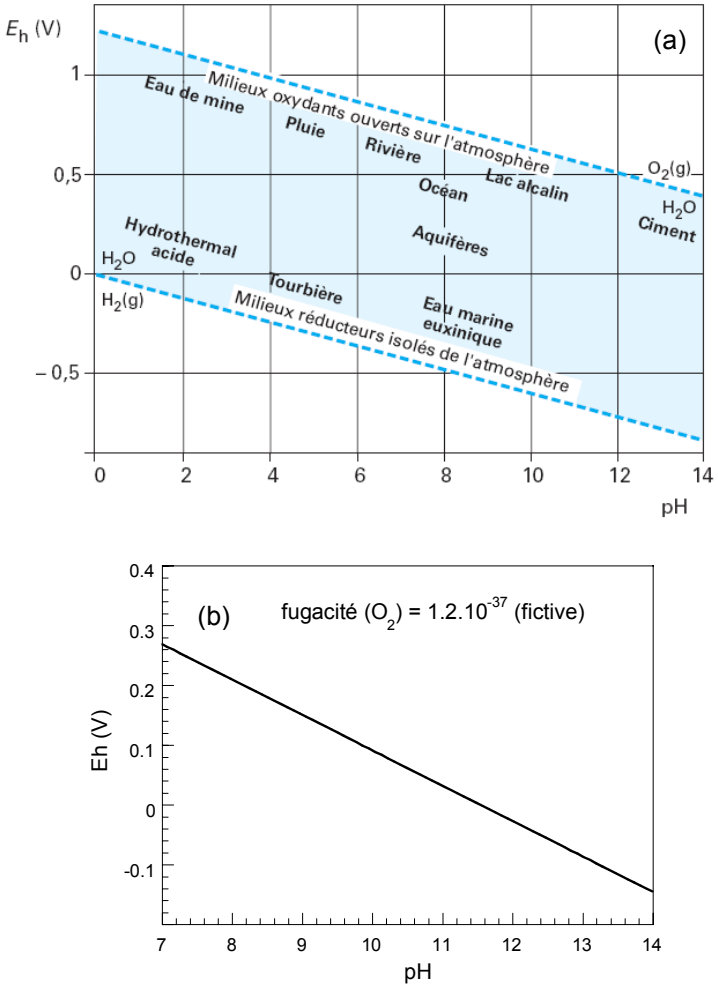



*Figure VI-13 : (a) Diagramme de Pourbaix précisant les domaines pH-Eh de différents milieux et les limites de stabilité de l'eau (48) et (b) évolution du Eh en fonction du pH pour une fugacité en oxygène constante*

### *3.1.5 Apport de $CO_2$*

On admet que la pluie qui circule dans le lysimètre est à l'équilibre avec le $CO_2$ atmosphérique (fugacité $CO_2$ = 3.7. $10^{-4}$). L'apport de $CO_2$ est alors généré par la seule phase liquide (qui ne contient que peu de $CO_2$ dissout). Or le lysimètre est assimilé à un système non saturé, à l'intérieur duquel des transferts gazeux peuvent avoir lieu.

Il faut donc également considérer un apport de $CO_2$ gazeux. Cet apport est simulé par l'intermédiaire d'un minéral fictif, assimilé à un réservoir de $CO_2$ toujours disponible. On ajoute une cinétique à ce minéral réservoir, car l'apport de $CO_2$ n'est pas instantané (la surface est ici arbitraire). Cette cinétique contrôle alors plusieurs mécanismes : la diffusion du $CO_2$ gazeux entre les grains de laitiers LAC dans le lysimètre, la dissolution du $CO_2$ gazeux dans la lame d'eau qui entoure les grains ($CO_2(g) + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$) et enfin la consommation du $CO_2$ lors de réactions avec la paragenèse des laitiers LAC.

Ce réservoir empêche alors la « consommation instantanée » du $CO_2$ (en milieu basique le $CO_2$ n'est jamais à l'équilibre).

```
Mineral CO2-res = 100 mol/l
kinetics of CO2-res {
  surface = 1 m2/l
  rate = -1e-7 mol/m2/sec
  y-term, species = CO2-res
flush-with {
  volume = 8.63 l
  fug CO2(g) = 3.7e-4
  pH = 5.9
```

### 3.2 Confrontation du modèle géochimique et des résultats expérimentaux

#### *3.2.1 pH, conditions Redox et relargage des éléments*

Enfin, après avoir confronté le modèle géochimique aux résultats obtenus expérimentalement à l'échelle du laboratoire (lixiviation statique et dynamique), on teste le modèle lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre. Les données concernant la composition chimique des éluats recueillis ne sont actuellement pas toutes disponibles (voir chapitre II) : seules les courbes de relargage du Ca, du Cr et du V, ainsi que les valeurs de pH peuvent être comparées aux résultats de la modélisation.

La courbe de relargage expérimentale du V ne présente pas de forme parabolique (voir chapitre III), on ne considère donc pas dans un premier temps d'effet de ralentissement de la cinétique (terme d'inhibition). Les quantités de Ca relarguées sont alors très importantes. Ce fort relargage est lié à une importante dissolution de la Brownmillerite. Afin d'améliorer le modèle, on décide donc de diminuer la constante cinétique de dissolution de cette phase (voir le script calculé 1 en Annexe 4.e). On admet alors comme postulat que les cinétiques in situ sont plus faibles que celles à l'échelle du laboratoire. Cette hypothèse est probable compte tenu des conditions d'insaturation dans le lysimètre. Les résultats sont présentés sur la Figure VI-14 (calculé 1).

Les pH calculés sont proches des pH mesurés expérimentalement sur site, ce qui valide un aspect important du modèle (le pH est un paramètre qui contrôle fortement la solubilité des éléments).

On rappelle que l'on a considéré une température moyenne annuelle de 12 °C. On ne prend donc pas en compte les variations saisonnières des températures (alternances hiver/été). Mais, le pH d'équilibre d'une solution vis-à-vis d'un minéral dépend de la température (99). A volume constant (on s'affranchit ainsi de l'effet de dilution), on observe expérimentalement une augmentation des pH des éluats lorsque les températures diminuent (hiver) (Figure VI-15).

Les valeurs de pH calculées peuvent également être améliorées en considérant la granulométrie complète des grains de laitiers LAC présents dans le lysimètre. En effet, la baisse du pH calculé est

due à l'épuisement de la masse de laitiers LAC considérée comme réactive (fines inférieures à 500 µm, représentant environ 10 % de la masse totale de laitier LAC).

Rappelons que les conditions Redox sont contrôlées par un tampon « fictif » de la fugacité en oxygène : le milieu est alors moyennement réducteur comme lors des simulation précédentes (essais de lixiviation en laboratoire) (Figure VI-14).

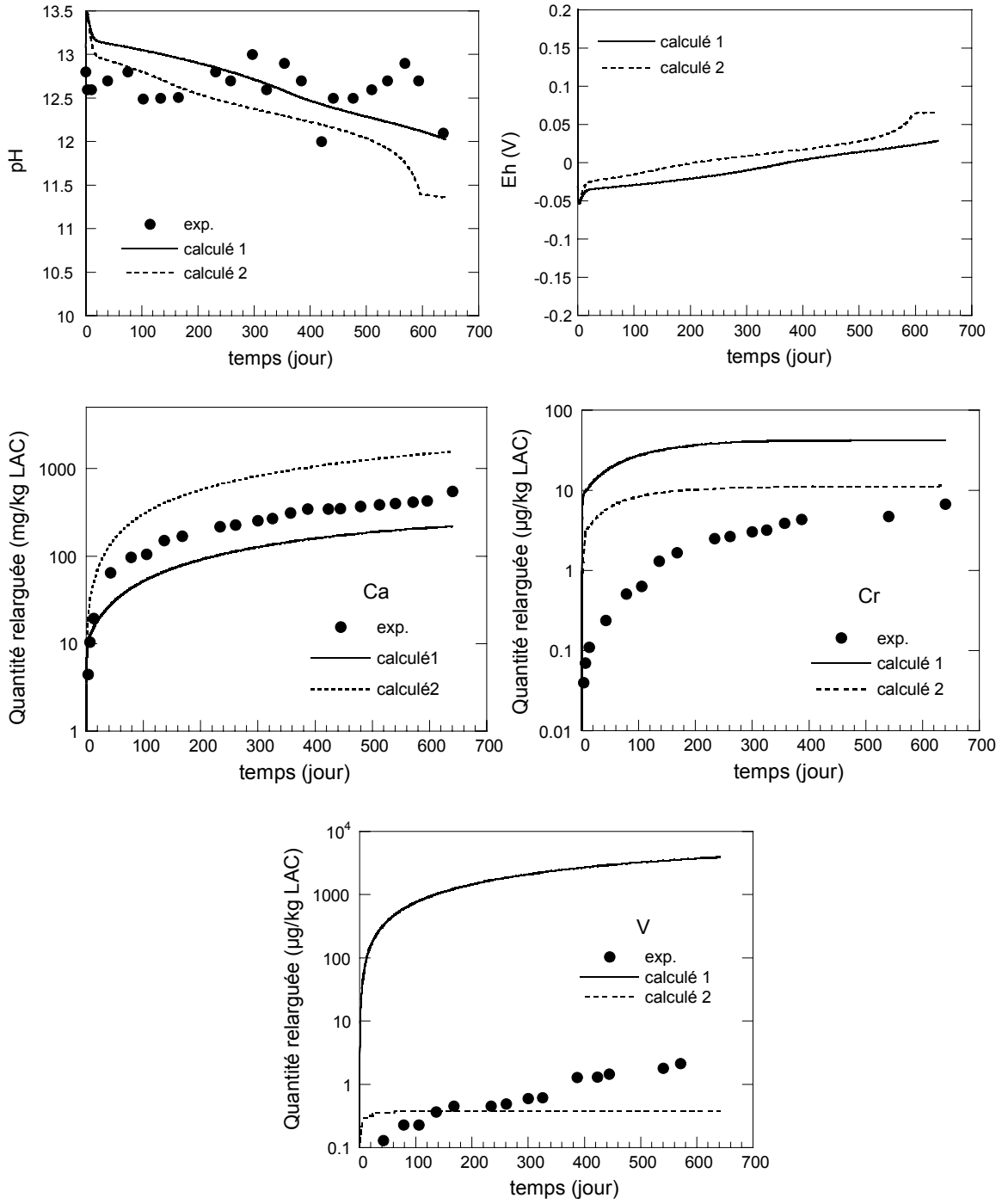



*Figure VI-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et calculés par CHESS lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre*

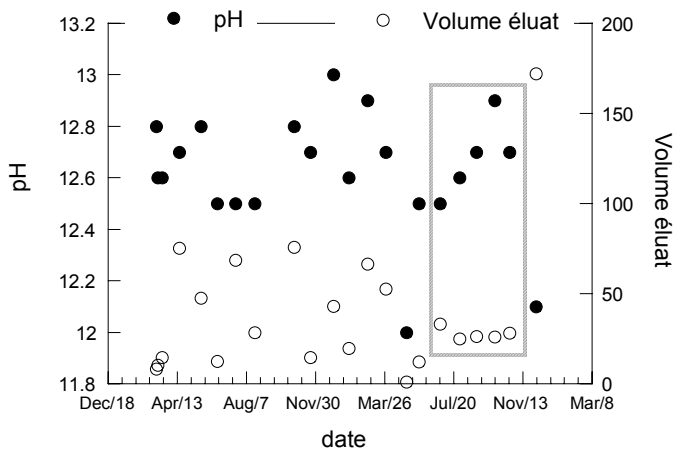



*Figure VI-15 : Evolution du pH mesuré et du volume de l'éluat recueilli en fonction des saisons*

Après avoir diminuer la constante cinétique de la Brownmillerite, le modèle reproduit correctement le relargage du Ca (Figure VI-14, calculé 1). Mais la dissolution de la Brownmillerite reste très importante (Tableau VI-17), ce qui entraîne une surestimation du relargage du Cr et surtout du V.

Afin de mieux reproduire le relargage du V, un terme d'inhibition a été ajouté à la loi cinétique. Comme lors de la lixiviation statique, on considère qu'une pellicule d'altération se forme à la surface de la Brownmillerite et contrôle le relargage du V en limitant sa diffusion (voir le script en Annexe 4.e, calculé 2). La pellicule d'altération est exprimée en terme générique $Fe(OH)_3$ mcr. Les quantités de V relargué calculées sont alors plus proches de celles mesurées expérimentalement.

L'hypothèse d'un mécanisme, contrôlant le relargage du V par diffusion, est donc une hypothèse à privilégier dans les modélisations futures.

### *4.1.1 Minéralogie des laitiers LAC vieillis en lysimètre*

Le modèle géochimique construit avec CHESS (calculé 2) ne peut raisonnablement pas, compte tenu de la simplification « hydrodynamique » du système, modéliser précisément le relargage des éléments lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre. Ce modèle ne prétend pas être un modèle quantitatif, mais il vise à terme à être intégré dans un code couplé chimie-transport (HYTEC basé sur CHESS). Il est important de considérer les conditions hydrodynamiques du système car les écoulements au sein du lysimètre ne sont pas réguliers, ni dans le temps, ni dans l'espace.

L'ambition du modèle « purement » géochimique est de reproduire les évolutions minéralogiques du matériau lors de son altération. Notre modèle propose en effet une paragenèse des laitiers LAC vieillis en lysimètre globalement réaliste (Tableau VI-17).

Le modèle reproduit bien la forte précipitation de la Calcite, issue de la carbonatation de la Chaux et de la Portlandite (Figure VI-16) (Tableau VI-17). Les équations décrivant les réactions mises en jeu lors de la précipitation de la Calcite sont détaillées ci-dessous :

- Dissolution du $CO_2$ gazeux : $CO_2(g) + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$

- Dissolution de la Chaux : $CaO + 2\ H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2O$

- Dissolution de la Portlandite : $Ca(OH)_2 + 2\ H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2\ H_2O$

- Précipitation de la Calcite : $HCO_3^- + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 + H^+$

La Monohydrocalcite (détectée par DRX) reste sous-saturée (IS = -0.7875) et ne précipite pas. Mais on rappelle (voir chapitre IV) que cette phase précipite très rapidement du fait de sa cinétique favorable et qu'elle est progressivement remplacée par la Calcite, plus stable (130). Notre modèle ne peut former de la Monohydrocalcite que lorsque la cinétique de précipitation de la Calcite est fortement ralentie.

De plus, la dissolution de la Larnite qui s'accompagne de la formation de C-S-H (Figure VI-16) est correctement modélisée (les équations décrivant les réactions intervenant lors de l'hydratation de la Larnite sont rappelées plus haut dans ce chapitre). Les C-S-H ayant un rapport Ca/Si élevé (CSH1.7) précipitent majoritairement à cause du pH élevé des éluats. La Portlandite (produit d'hydratation de la Larnite) apparaît au début de l'altération puis disparaît au profit de la Calcite. On note également la carbonatation de la Chaux en Calcite.

*Tableau VI-17 : Etats de saturation des différents minéraux*

| Minéraux | | à 640 jours | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Calculé 1 | | Calculé 2 | |
| | Masse initiale (g) | Masse finale (g) | IS* | Masse finale (g) | IS* |
| Phases primaires | | | | | |
| Larnite | 102 | 12.48 | -3.40 | 12.28 | -5.41 |
| Brownmillerite + Cr, V | 42 | 24.98 | -13.84 | 42.00 | -19.50 |
| (Fe, Mn, Mg)O + Cr | 36 | 35.69 | -6.94 | 35.70 | -6.94 |
| Calcite | 6 | 36.45 | 0.01 | 36.45 | 0.01 |
| Chaux | 14 | 6.97 | -12.87 | 6.97 | -14.56 |
| Phases secondaires | | | | | |
| CSH1.7 | | 101.57 | 1.28 | 87.85 | -0.22 |
| CSH1.1 | | 2.44 | 0.91 | 4.28 | 0.41 |
| CSH0.8 | | 1.98 | 1.07 | 9.15 | 1.17 |
| Portlandite | | 0.05 | -2.33 | 1.09 | -4.02 |
| $Fe(OH)_3$(mcr) | | 9.91 | 0 | 0.20 | 0 |
| Chromite | | 0.10 | 0.04 | 0.008 | 0 |
| Brucite | | 0.08 | 0 | 0.09 | 0 |
| Manganite | | 0.13 | 0.17 | 0.13 | 0.17 |
| Diaspore | | 2.22 | 0 | | -3.67 |
| Quartz | | | -1.36 | 0.1 | 0 |

**Indice de saturation*

La modélisation géochimique basée sur une représentation simplifiée du lysimètre permet donc de reproduire certains aspects de l'altération des laitiers LAC en lysimètre et de mettre en avant les réactions importantes.

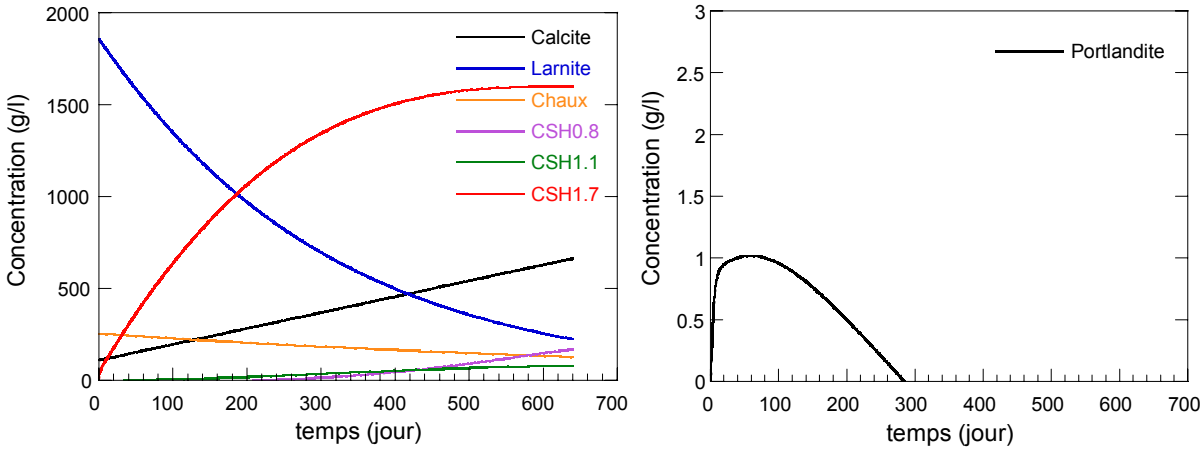



*Figure VI-16 : Mécanismes d'hydratation et de carbonatation de la Larnite*

*Remarque générale :*

La présence de Magnétite dans le système amène à s'interroger sur le contrôle de la mobilité du Cr par des mécanismes de sorption (92). Cependant, les quantités de Magnétite formées sont très faibles et correspondent à de faibles surfaces disponibles. La très faible densité des sites nous a conduit à ne pas considérer les mécanismes de sorption comme des mécanismes prépondérants dans notre système.

## CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce chapitre abordent la modélisation géochimique à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS et présentent l'intérêt de proposer un premier modèle décrivant le comportement à la lixiviation des laitiers LAC. En effet, à notre connaissance, excepté les travaux de Huijgen et al. visant à simuler un essai statique ANC (92), aucun autre modèle géochimique n'a été précédemment proposé.

Notre modèle n'est pas parfait (en partie à cause de la contrainte de temps) et de nombreuses améliorations peuvent encore être apportées En effet, seule une approche combinant les conditions hydrodynamiques et la spéciation géochimique permet de simuler précisément la lixiviation dynamique et les conditions réelles d'exposition en lysimètre.

Il s'agit donc d'une approche préliminaire avant une modélisation plus précise et plus complexe à l'aide d'un code couplant la chimie et les processus hydrodynamiques (ex. HYTEC basé sur CHESS).

Cependant les résultats obtenus sont cohérents et robustes. Le modèle proposé a été initié à partir des résultats des tests de lixiviation statique mais il s'adapte plutôt bien au test de lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete et à l'altération en lysimètre. Notamment, il reproduit d'une façon cohérente les principales réactions mises en jeu (i.e. les évolutions minéralogiques du système) lorsque les «conditions aux limites » du système évolue (ex. apport de $CO_2$ atmosphérique dans le lysimètre).

Le modèle proposé permet essentiellement :

(1) de reproduire des paragenèses minéralogiques réalistes. Il simule la **dissolution cinétique** des phases primaires et la néoformation des phases secondaires contrôlant la solubilité de certains éléments (ex. la Brucite contrôlant la solubilité du Mg). La présence de phases de type spinelle, jouant un rôle important sur la mobilité du Cr, est reproduite et validée par le modèle.

(2) la régulation du **pH** par les minéraux sans les fixer via CHESS. Cela signifie que le modèle reproduit l'effet tampon basique des laitiers LAC. Le pH est un paramètre contrôlant fortement la solubilité des éléments. Il était donc important que les pH calculés par ce modèle appartiennent aux gammes de pH mesurés expérimentalement.

(3) de modéliser **simultanément** les ordres de grandeur attendus des courbes de relargage de plusieurs éléments : éléments mobiles présentant des flux en g/kg de laitier LAC et éléments peu mobiles présentant des flux en mg/kg de laitier LAC. Les flux d'éléments calculés sont les résultats directs des transformations minéralogiques du système et traduisent la cohérence du modèle.

En plus du pH, un autre paramètre important est le Eh du système. Ce modèle apporte des informations importantes sur la régulation des conditions Redox du système par le couple Fe(II)/Fe(III).

On peut rapprocher cette régulation du mécanisme d'altération de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O (réaction de dismutation) (voir chapitres IV et V).

Enfin, la modélisation renseigne sur la présence possible (d'un point de vue thermodynamique) de phases secondaires supplémentaires, non détectées lors de l'étude expérimentale ou seulement suspectées (ex. Diaspore, Manganite). Ces informations soulignent l'apport de la modélisation géochimique dans l'étude des mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation des laitiers LAC et des paramètres contrôlant le relargage des éléments.

Ce chapitre présente également la complexité de modéliser un matériau hétérogène, dont les phases minéralogiques ne sont pas thermodynamiquement stables, et qui nécessite donc une approche cinétique. Les vitesses de dissolution et de précipitation des minéraux sont généralement mal définies dans la littérature actuelle. Cette approche cinétique indispensable requiert donc l'ajustement de nombreux paramètres (constante cinétique intrinsèque et surface spécifique des minéraux). L'ajustement est effectué en gardant au maximum un certain sens physique dans les paramètres, mais ajoute cependant obligatoirement un aspect paramétrique au modèle.

De plus, les phases minéralogiques qui composent les laitiers LAC sont également complexes (solutions solides, présence d'impuretés). Il n'est pas possible de les décrire précisément à l'aide des données thermodynamiques disponibles. Des approximations initiales affectant les constantes de formation de ces phases sont donc inévitables. Enfin, il est difficile à ce jour de modéliser à l'aide de code comme CHESS, la dissolution incongruente d'un minéral (comme c'est la cas par exemple pour la Brownmillerite et la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O des laitiers LAC).

Il faut également préciser que la modélisation du comportement du Cr reste délicate car cet élément est intrinsèquement très sensible aux conditions Redox.

Le modèle proposé vise à être intégré dans un modèle couplé chimie-transport (CHESS/HYTEC), ce qui permettra de « vraiment » prendre en compte les processus hydrodynamiques au cours d'une étape supplémentaire. Deux objectifs principaux pourront être abordés :

(1) les flux d'eau pourront être pris en compte depuis la surface de l'ouvrage (ex. le lysimètre) jusqu'au sol sous-jacent de la couche de laitiers LAC, et donc les conditions non saturées du système seront considérées. L'échelle d'espace abordée sera alors l'échelle métrique.

(2) La pellicule d'altération à la surface des grains de laitiers LAC pourra être recréé (calculs des profils élémentaires du cœur du grain vers l'interface liquide/solide) et étudiée plus précisément. L'échelle d'espace abordée sera alors l'échelle micrométrique (voir les travaux de A. Bénard sur les ciments hydratés (95)).

# CHAPITRE VII

# CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

# CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

## Principaux résultats

### *Comportement à la lixiviation des laitiers LAC : des essais en laboratoire vers les conditions réelles d'exposition ?*

Plusieurs essais de lixiviation ont été réalisés et nous ont permis de quantifier, à l'échelle du laboratoire, les flux d'éléments émis lors de la mise en contact statique ou dynamique des laitiers LAC avec une solution lixiviante dans différentes conditions expérimentales (pH, rapport L/S, durée du test). Les expériences de lixiviation statique et dynamique, réalisées en laboratoire permettent d'appréhender le comportement des laitiers LAC dans des conditions « accélérées » d'altération (rapport L/S élevé, milieu saturé), et ainsi d'identifier les mécanismes réactionnels mis en jeu au sein même de la matrice solide. En revanche, ils ne permettent pas d'évaluer le comportement à la lixiviation des laitiers LAC « sur site ». Pour cela, des essais d'altération à une échelle supérieure sont indispensables. C'est pourquoi, la lixiviation des laitiers LAC a également été appréhendée à l'échelle pilote à l'aide d'un lysimètre suivi pendant près de 2 ans (projet de recherche européen *SESAR*, auquel a participé le LCPC (25)).

A l'échelle du laboratoire, la lixiviation dynamique du laitier LAC s'accompagne d'un relargage non négligeable des éléments suivants : Ca, Si, Al et S. Les autres éléments formant le laitier LAC (Fe, Mn, Mg, P et Ti) sont très peu mobiles.

Le Cr et le V, deux éléments métalliques, présents à l'état de traces dans les laitiers LAC mais potentiellement toxiques (éléments cibles de cette thèse), présentent des comportements différents. Le Cr est très peu mobile, et ce pour chacun des tests de lixiviation réalisés (en laboratoire ou en lysimètre). Le relargage du V est au contraire relativement important lors des tests de lixiviation à l'échelle du laboratoire. Cependant, son comportement est différent en lysimètre : il est alors très peu mobile.

Ce résultat souligne l'importance d'une étude structurale multi-échelles visant à identifier les mécanismes qui contrôlent le relargage des éléments, et dont l'objectif final est d'expliquer le comportement à la lixiviation d'une matrice solide. Il souligne également la nécessité de coupler les résultats en laboratoire et sur site.

### *Evolution minéralogique des laitiers LAC*

Cette étude structurale nous a permis d'établir une caractérisation fine des différentes phases minéralogiques qui composent les laitiers LAC non altérés et d'élaborer un schéma traduisant leur altération lors la lixiviation dynamique à l'échelle du laboratoire ou lors de l'altération en lysimètre.

Les trois principales phases minéralogiques qui composent le laitier LAC sont :

- La Larnite ($Ca_2SiO_4$) contenant en impuretés du P (environ 50 % massique)
- La Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$, avec x=0.6) contenant en impuretés du Ti et du S (environ 20 % massique)
- Une solution solide proche de la Wustite : (Fe, Mn, Mg, Ca)O (environ 20 % massique)

La Larnite est la phase la moins stable au cours de la lixiviation. Elle disparaît dans les zones altérées au profit des produits de son hydratation (C-S-H et Calcite lorsque la carbonatation de la Portlandite a lieu). La dissolution de cette phase est à l'origine du relargage du Ca et du Si. Le P initialement présent dans cette phase est mis en solution puis semble ensuite piégé par la Brownmillerite.

$$(Ca_2SiO_4 + P)_s \rightarrow (C\text{-}S\text{-}H)_s + (Ca,Si)_{aq} + (P \text{ associé à } Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5)_s$$

La Brownmillerite subit une dissolution incongruente au cours de la lixiviation. Dans les zones altérées, elle disparaît progressivement au profit d'une ferrite bicalcique appauvrie en Al ($Ca_yFe_{2-x}Al_xO_5$ avec y < 2 et x < 0.6) qui voit également son rapport atomique Ca/Fe diminuer. De plus, alors que le Ti reste associé à sa phase porteuse, le S est au contraire fortement mobile.

$$(Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5 + Ti, S, x = 0.6)_s \rightarrow (Ca_yFe_{2-x}Al_xO_5\ (y < 2 \text{ et } x < 0.6) + Ti + P)_s + (Al, S, Ca)_{aq}$$

Enfin, la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O subit également une dissolution incongruente. Elle se déplace vers deux de ses pôles purs : FeO et MnO. Le Mg, mis en solution, est piégé lors de la précipitation de la Brucite ($Mg(OH)_2$). Cette phase secondaire contrôle ainsi le relargage du Mg.

On observe également une oxydation et un réarrangement de la solution solide (Fe, Mn)O (réaction de dismutation) qui conduit à la formation d'une phase de type spinelle, proche de la Magnétite.

$$(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+})O \rightarrow ((Fe^{2+}, Mn^{2+})O)_s + (Fe^{3+}{}_2(Fe^{2+}{}_xMn^{2+}{}_y)O_4)_s + (Mg(OH)_2)_s$$

La principale caractéristique de l'altération en lysimètre est une forte réaction de carbonatation liée à la diffusion du $CO_2$ atmosphérique et à la solubilisation des ions $Ca^{2+}$. Celle-ci se traduit par la précipitation d'une couche de Calcite ($CaCO_3$) et de Monohydrocalcite ($CaCO_3$, $H_2O$) à la surface des grains de laitiers LAC. Le point important est que, excepté cette réaction de carbonatation, le schéma d'évolution des phases minéralogiques lors de l'altération en lysimètre est similaire à celui observé en laboratoire.

***Mécanismes de rétention/relargage du Cr et du V à l'échelle atomique***

Les analyses cristallochimiques réalisées ont permis d'identifier les mécanismes moléculaires de rétention/relargage du Cr et du V *à* **l'échelle des grains de laitiers LAC élémentaires** (taille centimétrique), grâce à l'utilisation d'outils analytiques offrant une résolution spatiale micrométrique.

La spéciation de ces deux éléments traces, c'est à dire la nature de leurs phases porteuses, leurs degrés d'oxydation, leurs symétries et leurs environnements atomiques, au sein même des laitiers LAC altérés et non altérés, a été abordée.

Les phases porteuses du Cr et du V ont été identifiées par micro-spectroscopie de fluorescence X (µ-XRF) (appareil innovant à l'échelle du laboratoire). Le Cr est associé à la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O et à la Brownmillerite et la phase porteuse du V est la Brownmillerite.

Les spectres XANES enregistrés au seuil K du Cr ont montré que le Cr était exclusivement trivalent, dans les laitiers LAC non altérés ainsi que dans les laitiers LAC altérés en laboratoire et en lysimètre. Le Cr est donc présent dans les laitiers LAC sous sa forme la moins toxique et la moins mobile et il n'est pas oxydé en Cr(VI), très toxique et très mobile, au cours de la lixiviation. La modélisation géochimique a révélé un effet tampon réducteur des laitiers LAC à l'échelle locale (à l'interface entre la solution lixiviante et les grains de laitiers LAC), qui est accord avec cette observation expérimentale.

La spectroscopie EXAFS au seuil K du Cr a indiqué que le Cr(III), de symétrie octaédrique, était inséré dans le réseau cristallin de la Brownmillerite par substitution du Fe(III) des sites octaédriques. Lors de la lixiviation, cette phase subit une dissolution incongruente, qui ne semble pas affecter les ions présents dans ses sites octaédriques. Le Cr(III), très stable dans les sites cationiques octaédriques de la Brownmillerite, n'est alors pas, ou très peu, relargué lors de la lixiviation des laitiers LAC

La solution solide ((Fe, Mn, Mg, Ca)O), seconde phase porteuse du Cr, possède une structure proche de celle de la Wustite ($Fe^{2+}_{1-x}O$). Cette phase comporte des lacunes cationiques dans son réseau qui sont compensées par l'insertion d'ions $Fe^{3+}$. Le Cr(III) octaédrique, peut donc être inséré dans le réseau cristallographique de cette phase en se substituant aux ions $Fe^{3+}$.

Des analyses micrométriques, µ-XANES au seuil K du Cr, ont révélé qu'après lixiviation, le Cr(III) était présent dans la phase de type spinelle ($Fe^{3+}_2(Fe^{2+}_xMn^{2+}_y)O_4$), issue de l'oxydation et de la dismutation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O. Cette phase de type spinelle, très peu soluble, stabilise le Cr(III) et contrôle son relargage lors de la lixiviation du laitier LAC.

Les résultats des mesures de XANES (degré d'oxydation moyen de l'échantillon analysé) et de µ-XANES (distribution spatiale du degré d'oxydation à l'échelle micrométrique) au seuil K du V, ont clairement indiqué une oxydation du V lors de la lixiviation.

Dans les laitiers LAC non altérés, le V trivalent, V(III), de symétrie octaédrique et le V pentavalent V(V), de symétrie tétraédrique, coexistent. Le V(III) est alors majoritaire. Dans les zones altérées, le V(V), devient majoritaire. Ainsi, la lixiviation s'accompagne de l'oxydation du V(III) en V(V) au sein même de sa phase porteuse, la Brownmillerite, et ce à l'échelle du laboratoire comme en lysimètre.

Le V(III) et le V(V) sont tous deux insérés dans le réseau cristallin de la Brownmillerite par substitution du Fe trivalent mais ils occupent des sites différentes du fait de leur symétrie. Le V(III) peut être inséré dans le réseau cristallin de la Brownmillerite par substitution du Fe(III) octaédrique. Il est alors stable car il présente de fortes similitudes en terme de charge et de rayon ionique avec le Fe(III) octaédrique. Le V(V), de symétrie tétraédrique, occupe préférentiellement les sites cationiques tétraédriques de la Brownmillerite, et il est plutôt instable de part son rayon ionique et sa charge. Il est donc

préférentiellement relargué lors de la dissolution incongruente de cette phase. Ainsi, l'oxydation du V lors de la lixiviation du laitier LAC, qui s'accompagne d'une perte de sa symétrie, est un moteur du relargage du V.

Cette thèse apporte une réelle avancée dans la compréhension des mécanismes de transfert du Cr et du V à l'interface liquide/solide et des mécanismes d'altération de la matrice minérale des laitiers LAC. Elle révèle les relations entre ces mécanismes et la spéciation des éléments traces (Cr et V) à l'échelle atomique.

Ces données ont permis d'initier et de valider un premier modèle géochimique décrivant le comportement à la lixiviation des laitiers LAC. Ce modèle permet dans un premier temps de valider les hypothèses expérimentales émises sur les mécanismes mis en jeu. Le modèle géochimique proposé est plutôt robuste car il est bien adapté à différentes conditions expérimentales de lixiviation. Il vise à être intégré dans un modèle couplé chimie-transport (HYTEC basé sur CHESS) qui considérera les conditions hydrodynamiques du système et donc pourra mieux simuler le comportement du laitier LAC en conditions réelles d'altération sur site. A terme, un tel modèle pourra être utilisé dans la prédiction du comportement à long terme des laitiers LAC dans un scénario de valorisation donné (extrapolation du modèle).

***Méthodologies***

Plus généralement, cette thèse décrit une démarche complète et multi-échelles visant à caractériser finement l'altération d'un matériau. Cette méthodologie est basée sur une approche cristallochimique qui est généralement utilisée en géosciences pour l'étude de l'altération des roches et des sols naturels. Il est d'ailleurs possible de faire une analogie entre des roches naturelles et les laitiers LAC, des granulats artificiels.

Elle propose également des méthodologies originales d'analyse des données. L'identification du degré d'oxydation et de la symétrie du V présent dans le laitier LAC s'est accompagnée du développement d'une méthodologie d'interprétation précise et rigoureuse des spectres XANES au seuil K du V.

De plus, la méthode d'analyse statistique des spectres de µ-XRF utilisée (SIMPLISMA) s'est révélée très performante. Elle a permis de s'affranchir des difficultés de détection du Cr et du V liées aux faibles teneurs et à la superposition de raies de fluorescence X (ex. Ti et V). Pourtant, cette méthode n'est pas, ou peu, appliquée à ce jour en spectroscopie de fluorescence X. Cette approche est donc innovante et son développement semble prometteur. En effet, elle peut intéresser l'ensemble des utilisateurs de micro-spectroscopie de fluorescence X, en laboratoire et en synchrotron.

## Bilan environnemental

Cette thèse apporte des réponses aux questions, encore peu abordées, sur les mécanismes d'altération d'un déchet industriel solide (le laitier LAC) dans différentes conditions. Elle aborde la

libération des éléments polluants, leur possible fixation par des phases secondaires et les éventuelles modifications de leur spéciation. Les analyses et microanalyses cristallochimiques réalisées ont permis une meilleure compréhension des mécanismes à **l'échelle des minéraux et des grains de laitiers LAC élémentaires (échelles micrométrique et centimétrique).**

Ce type d'informations est très précieux. Néanmoins, il reste délicat de transposer ces informations à l'échelle métrique. Nous touchons avec cette difficulté la notion complexe de transfert d'échelle. En effet, le V présente un comportement opposé lors de l'altération des laitiers LAC en laboratoire ou en lysimètre. Son relargage est relativement important lors des essais de lixiviation statique et dynamique en laboratoire, alors qu'il semble que le V soit peu mobile dans le lysimètre. Tout l'enjeu de notre approche concerne la comparaison des résultats obtenus en laboratoire à l'échelle centimétrique et micrométrique à ceux obtenus sur site.

Les schémas d'évolution des phases minéralogiques que nous avons proposé ne présentent pas de différences entre les deux essais d'altération, excepté la réaction de carbonatation qui est très importante dans le lysimètre. On peut poser comme hypothèse que la couche de Calcite formée à la surface des grains agit comme une couche protectrice qui limite la libération des éléments. Néanmoins, les mécanismes contrôlant le comportement du V **à l'échelle métrique** restent mal compris.

La modélisation géochimique a mis en avant la nécessité de considérer les conditions hydrodynamiques (code couplé chimie/transport) afin de pouvoir reproduire l'altération des grains de laitiers LAC dans le lysimètre et les flux d'éléments émis.

Il existe donc un réel manque analytique à l'échelle métrique. Le projet ANR PRECODD ECLAIR propose de remédier à ce manque. Ce projet va débuter fin 2006 et regroupera le CEREGE, l'INERIS, le LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées), le CTPL (Centre Technique et de Promotion des Laitiers Sidérurgiques) et le LTE (Laboratoire de Toxicologie Environnementale de l'INRA).

Ce projet prévoit d'aborder plusieurs points complémentaires permettant une meilleure évaluation du comportement des laitiers LAC en conditions réelles d'exposition ainsi que des impacts environnementaux associés à leur valorisation :

(1) Mise en place et suivi d'un ouvrage expérimental instrumenté mettant en œuvre des laitiers LAC dans des conditions représentatives des scénarii de valorisation.

Un carottage des massifs aidera à mieux caractériser le matériau (profils de composition élémentaire, de porosité, évolution texturale …) et à appréhender les mécanismes sur la totalité du dispositif. Le suivi consistera en une évaluation de la qualité des eaux de percolation (émission de polluants, flux relargués) et de la qualité du sous-sol.

(3) Evaluation de l'impact écotoxicologique des percolats prélevés sur site sur le ver de terre.

En matière d'analyse des risques dans les sols, le ver de terre est un modèle de choix car il est omniprésent dans les sols et il est facile à dénombrer. Tout impact sur les populations lombriciennes

et a fortiori tout changement qualitatif ou quantitatif dans leurs activités peut donc avoir des répercussions importantes sur le fonctionnement de l'écosystèmes sol.

(4) Construction d'un modèle de prédiction in situ du comportement à long terme des laitiers LAC.

Ce modèle intégrera les flux d'eau et de polluants depuis la surface de l'ouvrage jusqu'au sol sous-jacent de la couche de laitiers LAC. Une bonne approche de cette modélisation couplée chimie/transport nécessitera une meilleure connaissance des propriétés hydrauliques des laitiers LAC avant et après altération.

Enfin, cette thèse s'est portée plus particulièrement sur deux éléments, le Cr et le V. Mais, il serait également intéressant de réaliser une étude approfondie de la spéciation du baryum (Ba), ainsi que des mécanismes contrôlant son relargage, car cet élément a montré un relargage non négligeable lors des essais de lixiviation en laboratoire.

# BIBLIOGRAPHIE


(1) Burteaux, M. Haut fourneau. Conception et technologie. *Techniques de l'Ingénieur* **1992**, *Matériaux métalliques - ME*, M 7 410.

(2) Burteaux, M. Laitiers de haut fourneau. *Techniques de l'Ingénieur* **1995**, *Matériaux métalliques - ME*, M 7 425.

(3) Pereme, J. Que deviennent les laitiers? Flux 2004 des laitiers sidérurgiques en France. *Laitiers sidérurgiques* **2005**, *88*, 24-25.

(4) Meyer, D. Aciéries de conversion. *Techniques de l'Ingénieur* **1999**, *Matériaux métalliques - ME*, M7 650.

(5) Trentini, B. Aciéries, évolution des procédés. *Techniques de l'Ingénieur* **1991**, *Matériaux métalliques - ME*, M7 600.

(6) Fällman, A.-M. Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests - a solubility controlled process? *Waste Management* **2000**, *20*, 149-154.

(7) Motz, H.; Geiseler, J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Management* **2001**, *21*, 285-293.

(8) Murphy, J. N.; Meadowcroft, T. R.; Barr, P. V. Enhancement of the cementitious properties of steelmaking slag. *Canadian Metallurgical Quarterly* **1997**, *36*, 315.

(9) Proctor, D. M.; Fehling, K. A.; Shay, E. C.; Wittenborn, J. L.; Avent, C.; Bigham, R. D.; Connolly, M.; Lee, B.; Shepker, T. O.; Zak, M. A. Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 1576-1582.

(10) Reddy, A. S.; Pradhan, R. K.; Chandra, S. Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. *International Journal of Mineral Processing* **2006**, *In Press, Corrected Proof*.

(11) Shen, H.; Forssberg, E. An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management* **2003**, *23*, 933-949.

(12) Oliveira, N.; Almeida, M. V.; Agrizzi, E. J.; Fernades, M.; Antonio, E.; Lacourt, R. ACERITA - Steel slag with reduced expansion potential. *La Revue de Métallurgie-CIT* **2004**, 779-784.

(13) Das, B.; Prakash, S.; Reddy, P. S. R.; Misra, V. N. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, *In Press, Corrected Proof*.

(14) Alexandre, J.; Boudonnet, J. Y. Les laitiers d'aciérie LD et leurs utilisations routières. *Laitiers sidérurgiques* **1993**, *75*, 57-62.

(15) Fenou, E. Une alternative aux matériaux. *Matériaux* **2004**, *134*, 31.

(16) Motz, H.; Geiseler, J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Management* **2001**, *21*, 285-293.

(17) Daube, J. Etude de la valorisation de scories d'aciérie LD. *Silicates industriels* **1982**, *2*, 55-59.

(18) Hornain, H.; Rafai, N.; Thuret, B. Contribution à la détermination de la chaux libre dans les laitiers LD: problèmes rencontrés, principales conclusions. *Laitiers Sidérurgiques* **1995**, *78*, 30-40.

(19) Boudonnet, J. Y. L'essai européen d'expansion à la vapeur. Evaluation de la stabilité volumique des laitiers d'aciérie. *Laitiers sidérurgiques* **1996**, *79*, 15-24.

(20) Chateau, L. *Evaluation du comportement des déchets et de leurs impacts sur l'environnement. Présentation et enjeux, http://www.ademe.fr/entreprises/dechets/themes/evaluation*, ***2005***.

(21) Manceau, A.; Marcus, M. A.; Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*; Edited by Fenter, P., Rivers, M., Sturchio, N. C., Sutton, S.; Mineralogical Society of America: Washington, DC., **2002**; Vol. 49.

(22) Stern, A. H.; Bagdon, R. E.; Hazen, R. E.; Marzulli, F. N. Risk assessment of the allergic dermatitis potential of environmental exposure to hexavalent chromium. *Journal of Toxicology and Environmental Health* **1993**, *40*, 377-383.

(23) Perez-Benito, J. F. Effects of chromium(VI) and vanadium(V) on the lifespan of fish. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *In Press, Corrected Proof*.

(24) van der Lee, J.; De Windt, L. *CHESS Tutorial and Cookbook*; Ecole des Mines de Paris, Centre Informatique Géologique: Fontainebleau, France, **2002**.

(25) François, D., Le projet européen SESAR, *www.lcpc.fr/fr/sources/seminaires/20061212-13/doc/21-d_francois_**sesar**.pdf*, **2006**.

(26) Tessonneau, H. Recyclage et valorisation de sous-produits minéraux. Transformation des laitiers d'aciérie en granulats routiers de haut de gamme. *Recyclage et Valorisation* **2004**, *4*, 74-75.

(27) Geiseler, J. Use of steelworks slag in Europe. *Waste Management* **1996**, *16*, 59-63.

(28) Chavepeyr, G.; Dumortier, C.; Gohy, C.; Levert, J. M.; Riquier, Y. Etude de la composition minéralogique des scories LD. *Silicates industriels* **1979**, *44*, 217-233.

(29) Boudonnet, J. Y. Les laitiers d'aciérie LD. La caractérisation chimique: une étape indispensable. Panorama des connaissances. *Laitiers sidérurgiques* **1994**, *76*, 27-43.

(30) Presslinger, H.; Mayr, M.; Apfolterer, R. Quantitative phase evaluation of converter slags. *Steel Research* **1999**, *70*, 209-214.

(31) Huijgen, W.; Witkamp, G.; Comans, R. Mineral $CO_2$ sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 9676-9682.

(32) Li, Y.-S. The use of waste basic oxygen furnace slag and hydrogen peroxide to degrade 4-chlorophenol. *Waste Management* **1999**, *19*, 495-502.

(33) Blazy, P.; Jdid, E. Introduction à la métallurgie extractive. *Techniques de l'Ingénieur* **1997**, *Matériaux métalliques - ME*, M2 230.

(34) Martin, M.; Blanco, C.; Rendueles, M.; Diaz, M. Gas-liquid mass-transfert coefficient in steel converters. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *42*, 911-919.

(35) Swinnerton, M. The influence of slag evolution on BOF dephosphorisation. Thèse en *Materials Engineering*, **2005**, University of Wollongong, 158 pp.

(36) Suito, H.; Inoue, R. Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorization with MnO-containing BOF slags. *ISIJ International* **1995**, *35*, 258-265.

(37) Maxl, E.; Hiebler, H.; Presslinger, H.; Antlinger, K. Microanalytical investigations of oxidizing slags with special consideration of phosphorus- and sulphur-containing phases. *ISIJ International* **1993**, *33(1)*, 88-97.

(38) Larm, A. *Entwicklung des LAGA Richtlinien-Entwurfs für die Verwertung von Eisenhüttenschlacken basierend auf Originalsubstanzgehalten und Eluatkonzentrationen,* **1998**. Consulté en Mai 2004 sur *http://www.titro.de/phstarti/larmbew/fehs_inh.htm#Inhalt*.

(39) Presslinger, H.; Klepp, K. O. Vanadium in converter slags. *Steel Research* **2002**, *73*, 522-525.

(40) Moskalyk, R. R.; Alfantazi, A. M. Processing of vanadium: a review. *Minerals Engineering* **2003**, *16*, 793-805.

(41) Bonnard, N.; Brondeau, M. T.; Jargot, D.; Lafon, D. INRS, fiche toxicologique n°125: Baryum et composés. *Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail* **2001**, *18*.

(42) Tossavainen, M.; Forssberg, E. The potential leacheability from natural road construction materials. *The Science of The Total Environment* **1999**, *239*, 31-47.

(43) Hillier, S. R.; Sangha, C. M.; Plunkett, B. A.; Walden, P. J. Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29*, 515-521.

(44) Imyim, A. Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques. Thèse en *Sciences et Technique du Déchet*, **2000**, INSAL, 164 pp.

(45) Appelo, C. A. J.; Postma, D. Redox processes. In *Geochemistry, groundwater and pollution*; Edited by Balkema, A. A.; Brookfield: Rotterdam, **1996**.

(46) Moudilou, E. Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires. Thèse en *Matériaux Minéraux*, **2000**, Université d'Orléans, 149 pp.

(47) Moudilou, E.; Bellotto, M.; Defosse, C.; Serclerat, I.; Baillif, P.; Touray, J. C. A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders. *Waste Management* **2002**, *22*, 153-157.

(48) De Windt, L.; van der Lee, J.; Schmitt, J. M. Modélisation en géochimie des eaux. Concepts et applications en environnement. *Techniques de l'Ingénieur* **2005**, *Physique Chimie*, AF6 530.

(49) Parnière, P. Métallographie par les méthodes de diffraction. *Techniques de l'Ingénieur* **1983**, *Matériaux métalliques - MB*, M100.

(50) Le Gressus, C. Microscopie électronique à balayage. *Techniques de l'Ingénieur* **1995**, *Analyse et caractérisation - PA*, P865.

(51) Caillet, J. Traitement d'images MEB-BSE **2006.**

(52) Despujols, J. Spectrométrie d'émission des rayons X - Fluorescence X. *Techniques de l'Ingénieur* **2000**, *Analyse et caractérisation - PA*, P 2695.

(53) Jenkins, R. *X-ray fluorescence spectrometry*; Second ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York, **1999**; Vol. 152.

(54) FitzGerald, S.; Chaurand, P.; Rose, J. X-ray fluorescence micro-analysis for environmental science. *X-Ray Applications* **2006**, *18*, 8-10.

(55) Janssens, K. Comparison with other microanalytical techniques. In *Microscopic X-ray fluorescence analysis*; Edited by Janssens, K., Adams, F., Rindby, A.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, **2000**.

(56) Van Sprang, H. A. Fundamental parameter methods in XRF spectroscopy. *Advances in X-ray Analysis* **2000**, *42*.

(57) Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P. Principal Component Analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1987**, *2*, 37-52.

(58) R Development Core Team R: A language and environment for statistical computing *R Foundation for Statistical Computing,* **2004.**

(59) Hamilton, J. C.; Craig, J.; Gemperline, P. J. Mixture Analysis using factor analysis. II. Self-modeling curve resolution. *Journal of Chemometrics* **1990**, *4*, 1-13.

(60) Windig, W.; Guilment, J. Interactive Self-Modeling Mixture Analysis. *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 1425-1432.

(61) Gemperline, P. J. Mixture Analysis using factors analysis. I. Calibration and quantitation. *Journal of Chemometrics* **1989**, *3*, 549-568.

(62) Windig, W.; Antalek, B.; Lippert, J. L.; Batonneau, Y.; Bremard, C. Combined use of conventional and second-derivative data in the SIMPLISMA self-modeling mixture analysis approach. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 1371-1379.

(63) Windig, W.; Gallagher, N. B.; Shaver, J. M.; Wise, B. M. A new approach for interactive self-modeling mixture analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2005**, *77*, 85-96.

(64) Ferrasse, J. H.; Chavez, S.; Arlabosse, P.; Dupuy, N. Chemometrics as a tool for the analysis of evolved gas during the thermal treatment of sewage sludge using coupled TG-FTIR. *Thermochimica Acta* **2003**, *404*, 97-108.

(65) Hachey, R. J. M.; Bogomolov, A.; Gordon, K. C.; Rades, T. How Using Raman Spectroscopy and SIMPLISMA Can Accelerate the Study of Polymorphs: A Case Study Using Carbamazepine. *Raman Technology For Today's Spectroscopists* **2004**, 16-21.

(66) Batonneau, Y.; Laureyns, J.; Merlin, J. C.; Brémard, C. Self-modeling mixture analysis of Raman microspectrometric investigations of dust emitted by lead and zinc smelters. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *446*, 23-37.

(67) Koningsberger, D. C.; Prins, R. *X-Ray absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS; SEXAFS and XANES*; Wiley Interscience, Chemical Analysis A, **1988**; Vol. 92.

(68) Peterson, M. L.; Brown, G. E. J.; Parks, G. A. Quantitative determination of chromium valence in environmental samples using XAFS spectroscopy. *Proc.Mater.Res.Soc.Spring Mtg. San Francisco* **1996**, 75-80.

(69) Szulczewski, M.; Helmke, P. A.; Bleam, W. B. Comparison of XANES analyses and extractions to determine chromium speciation in contaminated soils. *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 2954-2959.

(70) Rose, J.; Benard, A.; Susini, J.; Borschneck, D.; Hazemann, J. L.; Cheylan, P.; Vichot, A.; Bottero, J. Y. First insights of Cr speciation in leached Portland cement using X-ray spectromicroscopy. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 4864-4870.

(71) Hansel, C. M.; Wielinga, B. W.; Fendorf, S. Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, *67*, 401-412.

(72) Huggins, F. E.; Najih, M.; Huffman, G. P. Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Fuel* **1999**, *78*, 233-242.

(73) Shaffer, R. E.; Cross, J. O.; Rose-Pehrsson, S. L.; Elam, W. T. Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *442*, 295-304.

(74) Batj, S.; Clark, S. B.; Sutton, S. R.; Rivers, M. L.; Smith, J. V. Synchrotron X-Ray microprobe detremination of chromate content using X-Ray absorption near-edge structure. *Anal.Chem.* **1993**, 1800-1804.

(75) Schindler, M.; Hawthorne, F. C. A crystal-chemical approach to the composition and occurrence of vanadium minerals. *The Canadian Mineralogist* **2000**, *38*, 1443-1456.

(76) Schindler, M.; Hawthorne, F. C.; Baur, W. H. Crystal Chemical Aspects of Vanadium: Polyhedral Geometries, Characteristic Bond Valences, and Polymerization of ($VO_n$) Polyhedra. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1248-1259.

(77) Sutton, S. R.; Karner, J.; Papike, J.; Delaney, J. S.; Shearer, C.; Newville, M.; Eng, P.; Rivers, M.; Dyar, M. D. Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 2333-2348.

(78) Giuli, G.; Paris, E.; Mungall, J.; Romano, C.; Dingwell, D. V oxidation state and coordination number in silicate glasses by XAS. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 1640-1646.

(79) Farges, F. Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites: A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *204*, 53-64.

(80) Farges, F.; Brown, G. E. J.; Rehr, J. J. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, *60*, 3023-3038.

(81) Wilke, M.; Farges, F.; Petit, P. E.; Brown, G. E. J.; Martin, F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* **2001**, *86*, 714-730.

(82) Wilke, M.; Partzsch, G. M.; Bernhardt, R.; Lattard, D. Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology* **2004**, *213*, 71-87.

(83) Mysen, B. O.; Virgo, D.; Scarfe, C. M.; Cronin, D. J. *American Mineralogist* **1985**, *70*, 487.

(84) Michalowicz, A. Méthodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques. Thèse en *Physicochimie structurale*, **1990**, Université Paris Val de Marne, 622 pp.

(85) Ostergren, J. D.; Brown, J., Gordon E.; Parks, G. A.; Tingle, T. N. Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from leadville, CO. *Environmental Science & Technology* **1999**, *33*, 1627-1636.

(86) Rehr, J. J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S. I.; Albers, R. C. FEFF8. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*.

(87) Proux, O.; Biquard, X.; Lahera, E.; Menthonnex, J. J.; Prat, A.; Ulrich, O.; Soldo, Y.; Trévisson, P.; Kapoujyan, G.; Perroux, G.; Taunier, P.; Grand, D.; Jeantet, P.; Deleglise, M.; Roux, J. P.; Hazemann, J. L. FAME: a new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and bioloical interests. *Physica Scripta* **2005**, *115*, 970-973.

(88) Proux, O.; Nassif, V.; Prat, A.; Ulrich, O.; Lahera, E.; Biquard, X.; Menthonnex, J. J.; Hazemann, J. L. Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances. *Journal of Synchrotron Radiation* **2006**, *13*, 59-68.

(89) Susini, J.; Salome, M.; Fayard, B.; Ortega, R.; Kaulich, B. The scanning X-ray microprobe at the ESRF "X-ray microscopy" beamline. *Surface Review and Letters* **2002**, *9*, 203-211.

(90) Susini, J.; Barrett, R.; Kaulich, B.; Oestreich, S.; Salome, M. The X-ray microscopy facility at the ESRF: A status report. In *X-Ray Microscopy, Proceedings*; Edited by, **2000**; Vol. 507, pp 19-26.

(91) van der Lee, J. "Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS," Rapport technique LHM/RD/98/39, Ecole des Mines, Fontainebleau, 1998.

(92) Huijgen, W. J. J.; Comans, R. N. J. Carbonation of Steel Slag for $CO_2$ Sequestration: Leaching of Products and Reaction Mechanisms. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 2790-2796.

(93) Proctor, D. M.; Shay, E. C.; Fehling, K. A.; Finley, B. L. Assessment of Human Health and Ecological Risks Posed by the Uses of Steel-Industry Slags in the Environment. *Human and Ecological Risk Assessment* **2002**, *8*, 681-711.

(94) Yan, J.; Moreno, L.; Neretnieks, I. The long-term acid neutralizing capacity of steel slag. *Waste Management* **2000**, *20*, 217-223.

(95) Benard, A. Le plomb et le chrome dans les ciments: spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse en *Géosciences de l'environnement*, **2003**, Université d'Aix-Marseille III, 305 pp.

(96) Gervais, C. Evaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc. Thèse en *Science et technique du déchet*, **1999**, INSAL, 179 pp.

(97) Barna, R.; Moszkowicz, P.; Gervais, C. Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags. *Waste Management* **2004**, *24*, 945.

(98) Yan, J.; Baverman, C.; Moreno, L.; Neretnieks, I. Evaluation of the time-dependent neutralising behaviours of MSWI bottom ash and steel slag. *The Science of The Total Environment* **1998**, *216*, 41-54.

(99) Roadcap, G. S.; Sanford, R. A.; Jin, Q.; Pardinas, J. R.; Bethke, C. M. Extremely Alkaline (pH > 12) Ground Water Hosts Diverse Microbial Community. *Ground Water* **2006**, *44*, 511-517.

(100) Mayes, W. M.; Younger, P. L.; Aumonier, J. Buffering of Alkaline Steel Slag Leachate across a Natural Wetland. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 1237-1243.

(101) Riboud, P.; Gaye, H.; Denier, G. L'affinage de la fonte, le laitier et l'aciérie. *Revue de Métallurgie* **1978**.

(102) Piantone, P.; Bodénan, F. "Résidus de Procédés Thermiques (RPT): apport de la minéralogie dans l'optimisation de la démarche et la prédiction de leur évolution," BRGM/RP - 51259-FR, 2001.

(103) Presslinger, H.; Mayr, M.; Antlinger, K. Phase analysis of LD-slags by an electron probe microanalyzer - Investigations on binding of phosphorus and sulfur. *Radex-Rundschau* **1989**, *1*, 12-25.

(104) Nourtier-Mazauric, E. Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse. Thèse en *Sciences de la Terre et de l'Environnement*, **2003**, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet, 202 pp.

(105) Welberry, T. R.; Christy, A. G. A Paracrystalline Description of Defect Distributions in Wustite, $Fe_{1-x}O$. *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117*, 398-406.

(106) Suito, H.; Hayashida, Y.; Takahashi, T. Etude minéralogique de scories de creusets LD. *Tetsu To Hagane* **1977**, 1252.

(107) Gohy, C.; Gerard, A.; Grandjean, F. Mossbauer study of a LD steelmaking slag. *Materials Research Bulletin* **1983**, *18*, 275-283.

(108) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. Crystal structure. In *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurence and Uses*; Edited by Cornell, R. M., Schwertmann, U.; VCH Publishers: New York, **1996**.

(109) Taylor, H. F. W. *Cement chemistry*; 2nd. ed.; Thomas Telford Publishing: London, **1997**.

(110) Presslinger, H.; Antlinger, K.; Klepp, K. O.; Hiebler, H. Microanalytical assessment of solidified slags in view of steel dephosphorization. *Steel Research* **1997**, *68(12)*, 520-527.

(111) Marinho, M. B.; Glasser, F. P. Polymorphism and phase changes in the ferrite phase of cements induced by titanium substitution. *Cement and Concrete Research* **1984**, *14*, 360.

(112) Colville, A. A.; Geller, S. The crystal structure of Brownmillerite $Ca_2FeAlO_5$. *Acta Crystallographica* **1971**, *B27*, 2311.

(113) Colville, A. A.; Geller, S. Crystal structures of $Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ and $Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$. *Acta Crystallographica* **1971**, *B28*, 3196.

(114) Bertaut, E. F.; Blum, P.; Sagnières, A. Structure du Ferrite Bicalcique et de la Brownmillerite. *Acta Crystallographica* **1959**, *12*, 149.

(115) Berastegui, P.; Eriksson, S.-G.; Hull, S. A neutron diffraction study of the temperature dependence of $Ca_2Fe_2O_5$. *Materials Research Bulletin* **1999**, *34*, 303-314.

(116) Zacate, M. O.; Grimes, R. W. Simulation of Al/Fe disorder in $Ca_2Fe_xAl_{2-x}O_5$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2002**, *63*, 675-683.

(117) Smith, D. K. Crystallographic changes with the substitution of aluminium for iron in dicalcium ferrite. *Acta Crystallographica* **1962**, *15*, 1146.

(118) Geller, S.; Grant, R. W.; Fullmer, L. D. Magnetic structures in the $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1970**, *31*, 793.

(119) Sack, R. O.; Ghiorso, M. S. Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications. *American Mineralogist* **1991**, *76*, 827-847.

(120) Damidot, D.; Nonat, A.; Barret, P.; Bertrandie, D.; Zanni, H.; Rassem, R. $C_3S$ hydration in diluted and stirred suspensions. 3- NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetics steps. *Advances in Cement Research* **1995**, *7(25)*, 1-8.

(121) Nonat, A.; Lecoq, X. The structure, stoechiometry and properties of C-S-H prepared by $C_3S$ hydration. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*; Edited by Springer, **1996**; Vol. 197.

(122) Lequeux, N.; Morau, A.; Philippot, S.; Boch, P. Extended X-ray Absorption Fine Structure Investigation of Calcium Silicate Hydrates. *Journal of the American Ceramic Society* **1999**, *82(5)*, 1299-1306.

(123) Hamid, S. A. The crystal structure of the 11A natural Tobermorite $Ca(SiO_7)(OH)_{1.5}).H_2O$. *Zeistchrift für Kristallographie* **1981**, *154*, 189-198.

(124) Cong, X.; Kirkpatrick, R. J. $^{29}Si$ MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced cement based materials* **1996**, *3*, 144-156.

(125) Huijgen, W. J. J.; Witkamp, G.-J.; Comans, R. N. J. Mechanisms of aqueous Wollastonite carbonation as a possible $CO_2$ sequestration process. *Chemical Engineering Science*

*The John Bridgwater Symposium: "Shaping the Future of Chemical Engineering"* **2006**, *61*, 4242-4251.

(126) Pointeau, I. Etude mécanistique et modélisation de la rétention de radionucléides par les silicates de calcium hydratés (CSH) des ciments. Thèse en **2000**, Université de Reims Champagne-Ardenne, 199 pp.

(127) Baker, M. J.; Blowes, D. W.; Ptacek, C. J. Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems. *Environmental Science & Technology* **1998**, *32*, 2308-2316.

(128) Saetta, A. V.; Schrefler, B. A.; Vitaliana, R. V. The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23*, 761-772.

(129) Papadekis, M.; Venuat, M. Fundamental modeling and experimental investigation on concrete carbonation. *ACI Materials Journal* **1991**, *88 (4)*, 363-373.

(130) Jimenez-Lopez, C.; Caballero, E.; Huertas, F. J.; Romanek, C. S. Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2001**, *65*, 3219.

(131) Kralj, D.; Brecevic, L. Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *96*, 287-293.

(132) Kobayashi, K.; Suzuki, K.; Uno, Y. Carbonation of concrete and decomposition of C-S-H. *Cement and Concrete Research* **1994**, *24*, 55-61.

(133) Shtepenko, O. L.; Hills, C. D.; Coleman, N. J.; Brough, A. Characterization and Preliminary Assessment of a Sorbent Produced by Accelerated Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 345-354.

(134) Meller, N.; Hall, C.; Jupe, A. C.; Colston, S. L.; Jacques, S. D.; Barnes, P.; Philipps, J. The paste hydration of Brownmillerite with and without gypsum: a time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70 and 150°C. *Journal of Material Chemistry* **2004**, *14*, 428-435.

(135) Rose, J.; Benard, A.; El Mrabet, S.; Masion, A.; Moulin, I.; Briois, V.; Olivi, L.; Bottero, J.-Y. Evolution of iron speciation during hydration of $C_4AF$. *Waste Management*

*Mechanisms and Modeling of Waste/Cement Interactions* **2006**, *26*, 720-724.

(136) Stolen, S.; Glockner, R.; Gronvold, F. Nearly stoichiometric iron monoxide formed as a metastable intermediate in a two-stage disproportionation of quenched wustite. Thermodynamic and kinetic aspects. *Thermochimica Acta* **1995**, *256*, 91.

(137) Broussard, L. The Disproportionation of Wustite. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73(6)*, 1848-1854.

(138) Sano, T.; Tsuji, M.; Tamaura, Y. Effect of foreign cation of Zn(II) or Mn(II) ion in FeO-wustite on its disproportionation reaction below 575[deg]C. *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 311-317.

(139) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* **1976**, *A 32*, 751-767.

(140) Manceau, A.; Schlegel, M. L.; Musso, M.; Sole, V. A.; Gauthier, C.; Petit, P. E.; Trolard, F. Crystal chemistry of trace elements in natural and synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2000**, *64*, 3643-3661.

(141) Apte, A. D.; Verma, S.; Tare, V.; Bose, P. Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *121*, 215-222.

(142) Mukherjee, A. B. Chromium in the environment of Finland. *The Science of The Total Environment* **1998**, *217*, 9-19.

(143) Zayed, A.; Terry, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil* **2003**, *249*, 139-156.

(144) Shanker, A. K.; Cervantes, C.; Loza-Tavera, H.; Avudainayagam, S. Chromium toxicity in plants. *Environment International* **2005**, *31*, 739.

(145) Fendorf, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* **1995**, *67*, 55-71.

(146) Apte, A. D.; Tare, V.; Bose, P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *128*, 164-174.

(147) van der Lee, J. "CHESS: another speciation and surface complexation code," Rapport technique LHM/RD/93/39, Ecole des Mines, Fontainebleau, 1994.

(148) Saleh, F. Y.; Parkerton, T. F.; Lewis, R. V.; Huang, J. D.; Dickson, K. L. Kinetics of chromium transformations in the environment. *Science of The Total Environment* **1989**, *86*, 25-41.

(149) Doelsch, E.; Basile-Doelsch, I.; Rose, J.; Masion, A.; Borschneck, D.; Hazemann, J. L.; Saint Macary, H.; Bottero, J. Y. New Combination of EXAFS spectroscopy and density fractionation for the speciation of chromium within an andosol. *Environmental Science & Technology*, *in press*.

(150) Rai, D.; Sass, B. M.; Moore, D. A. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxyde. *Inorganic Chemistry* **1987**, 345-349.

(151) Bartlett, R. J.; Kimble, J. M. Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality* **1976**, *5*.

(152) Eary, L. E.; Rai, D. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology* **1987**, *21*, 1187-1193.

(153) Rai, D.; Eary, L. E.; Zachara, J. M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of The Total Environment* **1989**, *86*, 15-23.

(154) Fendorf, S. E.; Zasoski, R. J. Chromium(III) oxidation by δ-MnO2. Part I: characterization. *Environmental Science & Technology* **1992**, *26*, 79-85.

(155) Blanchard, C. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse en *Science et technique du déchet*, **2000**, INSAL, 226 pp.

(156) White, A. F.; Peterson, M. L.; Hochella, J., Michael F. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1994**, *58*, 1859-1875.

(157) Patterson, R. R.; Fendorf, S.; Fendorf, M. Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2039-2044.

(158) Fendorf, S. E.; Li, G. Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron. *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, 1614-1617.

(159) Tzou, Y. M.; Loeppert, R. H.; Wang, M. K. Light-Catalyzed Chromium(VI) Reduction by Organic Compounds and Soil Minerals. *Journal of Environmental Quality* **2003**, *32*, 2076-2084.

(160) Eary, L. E.; Rai, D. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environmental Science & Technology* **1988**, *22*, 972-977.

(161) Eary, L. E.; Rai, D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25°C. *American Journal of Science* **1989**, *289*, 180-213.

(162) Stumm, W.; Morgan, J. J. Aquatic chemistry: an introduction emphazing chemical equilibria in natural water. *New York: Wiley* **1981**, 780 p.

(163) Rifkin, E.; Gwinn, P.; Bouwer, E. Chromium and Sediment Toxicity. *Environmental Science & Technology* **2004**, *15*, 267A-271A.

(164) Desjardin, V.; Bayard, R.; Huck, N.; Manceau, A.; Gourdon, R. Effect of microbial activity on the mobility of chromium in soils. *Waste Management* **2002**, *22*, 195.

(165) Barrett, J.; O'Brien, P.; Pedrosa de Jesus, J. Chromium(III) and the glucose tolerance factor. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1-14.

(166) Wang, W. X.; Griscom, S. B.; Fisher, N. S. Bioavailability of Cr(III) and Cr(VI) to Marine Mussels from Solute and Particulate Pathways. *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 603-611.

(167) Viamajala, S.; Peyton, B. M.; Sani, R. K.; Apel, W. A.; Petersen, J. N. Toxic Effects of Chromium(VI) on Anaerobic and Aerobic Growth of Shewanella oneidensis MR-1. *Biotechnology Program* **2004**, *20*, 87-95.

(168) Quievryn, G.; Peterson, E.; Messer, J.; Zhitkovich, A. Genotoxicity and Mutagenicity of Chromium(VI)/Ascorbate-Generated DNA Adducts in Human and Bacterial Cells. *Biochemistry* **2003**, *42*, 1062-1070.

(169) Costa, M.; Klein, C. B. Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans. *Critical Reviews in Toxicology* **2006**, *36(2)*, 155-163.

(170) Denton, C. R.; Keenan, R. G.; Birmingham, D. J. The chromium content of cement and its significance in cement dermatitis. *The Journal of Investigative Dermatology* **1954**, *23(3)*, 189-192.

(171) Krumschnabel, G.; Nawaz, M. Acute toxicity of hexavalent chromium in isolated teleost hepatocytes. *Aquatic Toxicology* **2004**, *70*, 159.

(172) Presslinger, H.; Mayr, M.; Poferl, G.; Koller, W. Die quantitative Bewertung der Phasen in Konverterschlacken. *BHM* **1999**, *144(7)*, 269-275.

(173) Hillier, S.; Roe, M. J.; Geelhoed, J. S.; Fraser, A. R.; Farmer, J. G.; Paterson, E. Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue. *The Science of The Total Environment* **2003**, *308*, 195.

(174) Moulin, I. Spéciation du plomb, du cuivre, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciment. Thèse en *Physico-chimie des matériaux*, **1999**, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, 191 pp.

(175) Colville, A. A.; Geller, S. Crystal structures of $Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ and $Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$. *Acta Crystallographica* **1972**, *B28*, 3196.

(176) Chichagov, A. V. Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals (MINCRYST). *Kristallographiya* **1990**, *35(3)*, 610-616.

(177) Battle, P. D.; Bollen, S. K. The crystal and magnetic structures of $Ca_2Cr_{0.5}Fe_{1.5}O_5$ at 2.1 K. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, *90*, 42-46.

(178) Erdem, M.; Tumen, F. Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process. *Journal of Hazardous Materials* **2004**, *109*, 71-77.

(179) Laforest, G.; Duchesne, J. Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *135*, 156-164.

(180) Poledniok, J.; Buhl, F. Speciation of vanadium in soil. *Talanta* **2003**, *59*, 1-8.

(181) Frank, A.; Madej, A.; Galgan, V.; Petersson, L. R. Vanadium poisoning of cattle with basic slag. Concentrations in tissues from poisoned animals and from a reference, slaughter-house material. *Science of The Total Environment* **1996**, *181*, 73-78.

(182) Vanadium. In *Air Quality Guidelines*; Edited by; WHO Regional Office for Europe: Copenhagen, **2000**.

(183) Rehder, D. Biological and medicinal aspects of vanadium. *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6*, 604-617.

(184) Soldi, T.; Riolo, C.; Alberti, G.; Gallorini, M.; Peloso, G. F. Environmental vanadium distribution from an industrial settlement. *The Science of The Total Environment* **1996**, *181*, 45-50.

(185) Pyrzynska, K.; Wierzbicki, T. Determination of vanadium species in environmental samples. *Talanta* **2004**, *64*, 823-829.

(186) Xuan Tham, L.; Nagasawa, N.; Matsuhashi, S.; Ishioka, N. S.; Ito, T.; Kume, T. Effect of radiation-degraded chitosan on plants stressed with vanadium. *Radiation Physics and Chemistry* **2001**, *61*, 171-175.

(187) Wanty, R. B.; Goldhaber, M. B. Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1992**, *56*, 1471-1483.

(188) Wehrli, B.; Stumm, W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1989**, *53*, 69-77.

(189) White, A. F.; Peterson, M. L. Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe(II)-containing oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, *60*, 3799-3814.

(190) Jolivet, J. P.; Henry, M.; Livage, J. Oxolation: polyanions, phases solides. In *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*; Edited by Jolivet, J. P.; CNRS Editions: Paris, **1994**.

(191) Peacock, C. L.; Sherman, D. M. Vanadium(V) adsorption onto goethite ([alpha]-FeOOH) at pH 1.5 to 12: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68*, 1723-1733.

(192) Wehrli, B.; Stumm, W. Oxygenation of vanadyl(IV), effect of coordinated surface-hydroxyl groups and $OH^-$. *Langmuir* **1988**, *4*, 753-758.

(193) Hopkins, L. L., Jr; Mohr, H. E. Proceedings: Vanadium as an essential nutrient. *Federation Proceedings* **1974**, *33*, 1773-1775.

(194) Schwartz, K.; Milne, D. B. Growth effects of vanadium in the rat. *Science* **1971**, 426-428.

(195) Nielsen, F. H.; Uthus, E. O. The essentially and metabolism of vanadium. In *Vanadium in Biological Systems*; Edited by Chasteen, N. D.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, **1990**.

(196) Sabbioni, E.; Kueera, J.; Pietra, R.; Vesterberg, O. A critical review on normal concentrations of vanadium in human blood, serum, and urine. *Science of The Total Environment* **1996**, *188*, 49-58.

(197) Mukherjee, B.; Patra, B.; Mahapatra, S.; Banerjee, P.; Tiwari, A.; Chatterjee, M. Vanadium - an element of atypical biological significance. *Toxicology Letters* **2004**, *150*, 135-143.

(198) Domingo, J. L.; Gomez, M.; Sanchez, D.; Llobet, J.; Keen, C. Toxicology of vanadium compounds in diabetic rats: the action of chelating agents on vanadium accumulation. *Mol Cell Biochem.* **1995**, 153-233.

(199) Domingo, J. L. Vanadium: A review of the reproductive and developmental toxicity. *Reproductive Toxicology* **1996**, *10*, 175-182.

(200) Aragon, A. M.; Altamirano-Lozano, M. Sperm and testicular modifications induced by subchronic treatments with vanadium (IV) in CD-1 mice. *Reproductive Toxicology* **2001**, *15*, 145-151.

(201) Barceloux, D. G. Vanadium. *Journal of Toxicology. Clinical Toxicology* **1999**, *37*, 265-278.

(202) Sabbioni, E.; Pozzi, G.; Devos, S.; Pintar, A.; Casella, L.; Fischbach, M. The intensity of vanadium(V)-induced cytotoxicity and morphological transformation in BALB/3T3 cells is dependent on glutathione-mediated bioreduction to vanadium(IV). *Carcinogenesis* **1993**, *14*, 2565-2568.

(203) Kiviluoto, M.; Rasanen, O.; Rinne, A.; Rasanen, M. Effects of vanadium on the upper respiratory tract of workers in a vanadium factory. *Scand. J. Work Environ. Health 5* **1979**, 50-58.

(204) Rodriguez-Mercado, J. J.; Roldan-Reyes, E.; Altamirano-Lozano, M. Genotoxic effects of vanadium(IV) in human peripheral blood cells. *Toxicology Letters* **2003**, *144*, 359-369.

(205) Stemmler, A. J.; Burrows, C. J. Guanine versus deoxyribose damage in DNA oxidation mediated by vanadium(IV) and vanadium(V) complexes. *Journal Of Biological Inorganic Chemistry: JBIC: a Publication Of The Society Of Biological Inorganic Chemistry* **2001**, *6*, 100-106.

(206) Altamirano-Lozano, M.; Valverde, M.; Alvarez-Barrera, L.; Molina, B.; Rojas, E. Genotoxic studies of vanadium pentoxide (V(2)O(5)) in male mice. II. Effects in several mouse tissues. *Teratogenesis, Carcinogenesis, And Mutagenesis* **1999**, *19*, 243-255.

(207) Baran, E. J. Oxovanadium(IV) and oxovanadium(V) complexes relevant to biological systems. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2000**, *80*, 1-10.

(208) Hirano, S.; Suzuki, K. T. Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. *Environmental Health Perspectives* **1996**, *104*, 85-95.

(209) Poucheret, P.; Verma, S.; Grynpas, M. D.; McNeill, J. H. Vanadium and diabetes. *Molecular And Cellular Biochemistry* **1998**, *188*, 73-80.

(210) Stohs, S. J.; Bagchi, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biology and Medicine* **1995**, *18*, 321-336.

(211) Martin, S.; Saco, D. Effect of vanadate on Phaseolus vulgaris L. vegetative development and nitrogen metabolism. *J. Plant Nutr. 1* **1995**, 1139-1148.

(212) Warington, K. The influence of iron supply on toxic effects of manganese, molypdenum and vanadium on soybean, peas and flax. *Ann. Appl. Biol. 41* **1954**, 1-22.

(213) Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Olivi, L.; Hazemann, J. L.; Proux, O.; Domas, J.; Bottero, J. Y. Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *B139*, 537-452.

(214) Wong, J.; Lytle, F. W.; Messmer, R. P.; Maylotte, D. H. K-Edge Absorption-Spectra of Selected Vanadium Compounds. *Physical Review B* **1984**, *30*, 5596-5610.

(215) Dai, Y.; Hugnes, J. *Canadian Mineralogist* **1989**, *27*, 189.

(216) Harringer, N. A.; Presslinger, H.; Klepp, K. O. Crystal structure of a mixed dicalcium ferrite, $Ca_2Fe_{1.66}V_{0.34}O_5$. *Zeistchrift für Kristallographie* **2004**, *219*, 5-6.

(217) Saha, A. K.; Misra, R. N.; Bhatnagar, P. P. Studies on the extraction of vanadium by fluo-solid salt roating. *NML Technical Journal* **1969**, 6-11.

(218) van der Lee, J. "Reactive transport modelling with HYTEC. Users guide and tutorial," Users Guide LHM/RD/05/30, Ecole des Mines, Fontainebleau, 2005.

(219) van der Lee, J. Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucleïdes en présence de colloïdes. Thèse en *Hydrologie*, **1997**, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 200 pp.

(220) Wolery, T. "EQ3/6: A software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide," Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory (USA), 1992.

(221) Corriou, J. P. Thermodynamique chimique. Equilibres thermodynamiques. *Techniques de l'Ingénieur* **1985**, *Opérations Unitaires, Génie de la réaction chimique*, J1 028.

(222) Savage, D.; Noy, D.; Mihara, M. Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids. *Applied Geochemistry* **2002**, *17*, 207.

(223) De Windt, L.; Schneider, H.; Ferry, C.; Catalette, H.; Lagneau, V.; Poinssot, C.; Poulesquen, A.; Jegou, C. Modeling spent nuclear fuel alteration and radionuclide migration in disposal conditions. *Radiochimica Acta* **2006**, *94*, 1-8.

(224) Moranville, M.; Kamali, S.; Guillon, E. Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments--experiment and modeling. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34*, 1569-1578.

(225) Halim, C. E.; Short, S. A.; Scott, J. A.; Amal, R.; Low, G. Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *125*, 45-61.

(226) De Windt, L.; Badreddine, R. Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste. *Waste Management*, *In Press, Corrected Proof*.

(227) De Windt, L.; Badreddine, R.; Lagneau, V. Long-term reactive transport modelling of stabilized/solidified waste: from dynamic leaching tests to disposal scenarios. *Journal of Hazardous Materials*, *In Press, Corrected Proof*.

(228) Apul, D. S.; Gardner, K. H.; Eighmy, T. T.; Fallman, A.-M.; Comans, R. N. J. Simultaneous Application of Dissolution/Precipitation and Surface Complexation/Surface Precipitation Modeling to Contaminant Leaching. *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 5736-5741.

(229) Geelhoed, J. S.; Meeussen, J. C. L.; Hillier, S.; Lumsdon, D. G.; Thomas, R. P.; Farmer, J. G.; Paterson, E. Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2002**, *66*, 3927-3942.

(230) Astrup, T.; Dijkstra, J. J.; Comans, R. N. J.; van der Sloot, H. A.; Christensen, T. H. Geochemical Modeling of Leaching from MSWI Air-Pollution-Control Residues. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 3551-3557.

(231) Van Herck, P.; Van der Bruggen, B.; Vogels, G.; Vandecasteele, C. Application of computer modelling to predict the leaching behaviour of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method. *Waste Management* **2000**, *20*, 203-210.

(232) Meima, J. A.; Comans, R. N. J. Geochemical Modeling of Weathering Reactions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *Environmental Science & Technology* **1997**, *31*, 1269-1276.

(233) Munier, I.; Crovisier, J.-L.; Grambow, B.; Fritz, B.; Clement, A. Modelling the alteration gel composition of simplified borosilicate glasses by precipitation of an ideal solid solution in equilibrium with the leachant. *Journal of Nuclear Materials* **2004**, *324*, 97-115.

(234) Beaucaire, C.; Pitsch, H.; Toulhoat, P.; Motellier, S.; Louvat, D. Regional fluid characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Boom clay Formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium. *Applied Geochemistry* **2000**, *15*, 667.

(235) Hummel, W.; Berner, U.; Curti, E.; Pearson, F. J.; Thoenen, T. "Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base," Technical Report NTB 02-16 2002.

(236) Allison, J. D.; Brown, D. S.; Novo-Gradac, K. J. "MINTEQA2/PRODEF, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0," User's Manual EPA/600/3-91/021 U.S. EPA, 1991.

(237) Kulik, D. A.; Kersten, M. Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions. *Journal Of The American Ceramic Society* **2001**, *84*, 3017-3026.

(238) Nonat, A.; Courault, A. C.; Damidot, D. A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime concentration in solution. *Cement wapon beton* **2001**, *8*, 184-191.

(239) Damidot, D.; Glasser, F. P. Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ system at 50°C and 85°C. *Cement and Concrete Research* **1992**, *22*, 1179-1191.

(240) Reardon, E. J. Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems. *Waste Management* **1992**, *12*, 221-239.

(241) Bennet, D.; Read, D.; Atkins, M.; Glasser, F. P. A thermodynamic model for blended cements. II. Cement hydrate phases, thermodynamic values and modelling studies. *Journal of Nuclear Materials* **1992**, *190*, 315-325.

(242) Steefel, C. I.; Lichtner, P. C. Multicomponent reactive transport in discrete fractures: II: Infiltration of hyperalkaline groundwater at Maqarin, Jordan, a natural analogue site. *Journal of Hydrology* **1998**, *209*, 200-224.

(243) Read, D.; Glasser, F. P.; Ayora, C.; Guardiola, M. T.; Sneyers, A. Mineralogical and microstructural changes accompanying the interaction of Boom Clay with ordinary Portland cement. *Advances in Cement Research* **2001**, *13*, 175-183.

(244) Schott, J.; Berner, R. X-ray photoelectron studies of the mechanism of iron silicate dissolution during weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1983**, *47*, 2233-2240.

(245) Helgeson, H. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science* **1969**, *267*, 729-804.

# TABLE DES FIGURES

*Figure I-1 : Filière de conversion du minerai de fer en acier (http://www.usinor.com)..... 1*

*Figure I-2- Cuvier déversant le laitier en fosse (site BHP de Port Kembla, Australie)..... 3*

*Figure I-3 : Structure des chaussées : terminologie..... 5*

*Figure I-4 : Orientations des laitiers d'aciérie de conversion générés en France en 2004 (3) ..... 5*

*Figure I-5 : Modes de rétention d'un élément métallique au sein d'une phase minéralogique (d'après Manceau et al., 2002 (21)) ..... 8*

*Figure I-6 : Méthodologie de la thèse..... 11*

*Figure II-1 : Grains de laitiers LAC provenant du lot étudié ..... 13*

*Figure II-2 : Composition chimique des laitiers LAC étudiés (majeurs et secondaires, g/kg)..... 17*

*Figure II-3 : Evolution de la composition et de la température du bain en cours d'affinage (4)..... 19*

*Figure II-4 : Teneurs en Cr et V en fonction de la taille des grains de laitier LAC. Les différentes classes granulométriques (1 à 5) sont définies dans le Tableau II-1..... 22*

*Figure II-5 : Principe du montage expérimental de lixiviation dynamique (CTG-Leachcrete)..... 26*

*Figure II-6 : Mesures de la conductivité dans le réacteur en fonction de la durée du test de lixiviation28*

*Figure II-7 : Mesures du pH dans le réacteur en fonction de la durée du test de lixiviation (L/S = 20, débit de recirculation ≈ 5 ml/min). ..... 29*

*Figure II-8 : Diagramme de Pourbaix précisant le domaine pH-Eh dans le réacteur et les limites de stabilité de l'eau (48) ..... 29*

*Figure II-9 : Représentation schématique du lysimètre..... 31*

*Figure II-10 : pH de l'éluat recueilli et rapport L/S mesuré dans le lysimètre..... 31*

*Figure II-11 : Traitement d'images MEB-BSE ..... 36*

*Figure II-12 : Raie d'émission de fluorescence X..... 36*

*Figure II-13 : Représentation schématique du tube à rayons X..... 38*

*Figure II-14 : Pénétration d'un faisceau de photons et d'électrons dans un échantillon de $SiO_2$ (55).. 39*

*Figure II-15 : Fluorescences primaire et secondaire..... 41*

*Figure II-16 : Décomposition d'une base de données expérimentales par ACP ..... 43*

*Figure II-17 : Spectre d'absorption X du laitier LAC enregistré au seuil K du fer..... 46*

*Figure II-18 : Traitement des spectres XANES (exemple au seuil K du V pour $V_2O_4$)..... 49*

*Figure II-19 : XANES au seuil K du Cr de $K_2Cr^{6+}{}_2O_7$ et de $Cr^{3+}{}_2O_3$ ..... 49*

*Figure II-20 : (a) Spectres XANES des composés de référence étudiés ($^{(n)}V^{i+}$, n renseigne sur la symétrie – voir Tableau II-15 - et i sur le degré d'oxydation), (b) étapes d'extraction et de (c) décomposition des prépics..... 52*

*Figure II-21 : Relation entre l'aire du prépic et son centroïde pour les composés de référence ($^{(n)}V^{i+}$, avec i degré d'oxydation et n indiquant la symétrie) ..... 52*

*Figure II-22 : Combinaisons linéaires (Calculé) entre les prépics de la Cavansite et de la Vanadinite et ceux de la Coulsonite et de la Cavansite (extraits des spectres expérimentaux (exp.)). Les combinaisons linéaires sont comparées au prépic d'un mélange comprenant 70% molaire de Cavansite et 10% molaire de Vanadinite et d'un mélange comprenant 2 % molaire de Coulsonite et 98 % molaire de Cavansite (Mélange). ..... 53*

*Figure II-23 : Différentes étapes d'extraction du signal EXAFS (exemple au seuil K du Fe)..... 54*

*Figure II-24 : Organigramme de la procédure d'affinement ..... 56*

*Figure II-25 : Schéma simplifié d'une ligne de lumière dédiée à l'absorption des rayons X..... 57*

*Figure III-1 : Capacité de neutralisation acido-basique des laitiers LAC (< 1 mm)..... 63*

*Figure III-2 : Solubilisation des éléments en fonction du pH, (---) limites de détection..... 65*

*Figure III-3 : Solubilisation de Al, P et S en fonction du pH (d'après Huijgen et al. (92))..... 66*

*Figure III-4 : Quantités relarguées (g(mg)/kg LAC) et fractions totales relarguées (%)après 15 jours de lixiviation statique des laitiers LAC à rapport L/S 10 et 100..... 68*

*Figure III-5 : Cinétiques de relargage de Ca, Si, Al, Ba, Fe et Mg. (---) limites de détection..... 70*

*Figure III-6 : Cinétiques de relargage du Cr et du V. (---) limites de détection ..... 71*

*Figure III-7 : pH des éluats en fonction de la durée du test ..... 72*

*Figure III-8 : Quantités relarguées (en g(mg)/ kg LAC) et fractions totales relarguées (%) après 130 jours de lixiviation dynamique des laitiers LAC ..... 73*

*Figure III-9 : Relargage cumulé des éléments en fonction du temps..... 75*

*Figure III-10 : pH et conductivité des éluats recueillis (les flèches indiquent les accidents météorologiques, sécheresse ou fortes précipitations)..... 78*

*Figure III-11 : Relargage cumulé de V, Cr et Ca en fonction du temps ..... 79*

*Figure IV-1 : Diffractogramme du laitier LAC (> 2 mm)..... 85*

*Figure IV-2 : Observation au MEB (mode BSE) de sections polies de grain de laitier LAC ..... 86*

*Figure IV-3 : Pourcentage surfacique des phases principales du laitier LAC étudié ..... 87*

*Figure IV-4 : Pourcentage surfacique des phases du laitier LAC en fonction de sa basicité (39). ..... 87*

*Figure IV-5 : Identification des principales phases des laitiers LAC dans le système Ca, Si, Fe + Mn (% massiques semi-quantitatifs)..... 88*

*Figure IV-6 : Composition chimique de la phase notée W (16 spectres enregistrés) (% atomiques semi-quantitatifs) ..... 88*

*Figure IV-7 : (a) Pseudo fonction de distribution radiale (RDF) associée au spectre EXAFS de laitier LAC enregistré au seuil K du Mn et (b) ajustement du spectre partiel correspondant aux deux premiers pics de la RDF. ..... 90*

*Figure IV-8 : Diagramme ACP suivant les deux axes principaux : composante principales (CP) 1 et 2 (représentation des (a) 143 spectres et des (b) 9 variables) ..... 93*

*Figure IV-9 : Relation entre les intensités µ-XRF des raies K$\alpha$ de P et Si (en coups par seconde, cps) ..... 94*

*Figure IV-10 : Rendements de fluorescence des électrons K et L en fonction du numéro atomique (Z) de l'élément ..... 95*

*Figure IV-11 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA (VP : variable pure). Les correspondances entre les variables pures et les phases minéralogiques sont indiquées dans le Tableau V-4. ..... 96*

*Figure IV-12 : Contributions des spectres extraits à partir des « variables pures Ti et S » ..... 97*

*Figure IV-13 : Structure de la Larnite $Ca_2SiO_4$ ..... 99*

*Figure IV-14 : Structure de la Brownmillerite $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$..... 100*

*Figure IV-15 : Structure de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O, proche de la Wustite ..... 100*

*Figure IV-16 : Observation au MEB (mode BSE) d'une section polie d'un grain de laitier LAC lixivié 26 jours en CTG-Leachcrete. ..... 102*

*Figure IV-17 : Evolution de l'épaisseur de la couche altérée en fonction de la durée de la lixiviation 102*

*Figure IV-18 : Profil de la porosité dans la zone altérée (image MEB de la Figure IV-16) ..... 103*

*Figure IV-19 : Comparaison des compositions chimiques (relatives en % massique et absolues en g/kg LAC) des zone non altérées (cœur du grain) et altérées d'un grain de laitier LAC lixivié 56 jours ..... 104*

*Figure IV-20 : Cartographie tricolore combinant les cartographies élémentaires du Si, du Ca et du Fe d'une section d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete (paramètres d'enregistrement de la carte : faisceau de 10 µm, 15 kV, temps de comptage $1.66\times10^5$ s)..... 105*

*Figure IV-21 : Profils des intensités de fluorescence X normalisées selon l'axe x, distance par rapport à la surface du grain (en coups par seconde, cps) ..... 105*

*Figure IV-22 : Observation au MEB (mode BSE) d'une section polie d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre. ..... 106*

*Figure IV-23 : Cartographie tricolore combinant les cartographies élémentaires du Si, du Ca et du Fe de la zone altérée d'un grain de laitier vieilli en lysimètre (paramètres d'enregistrement de la carte : faisceau de 10 µm, 15 kV, temps de comptage de $1.66\times10^5$ s)..... 106*

*Figure IV-24 : Evolution du rapport atomique Ca/Si (semi-quantitatif) des phases silicatées lors de l'altération en lysimètre..... 110*

*Figure IV-25 : Image MEB-BSE montrant l'hydratation de la Larnite dans la zone altérée d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre..... 110*

*Figure IV-26 : Spectres extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir de la variable pure Si caractéristiques de la Larnite (LAC non altéré et zone altérée d'un grain lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete)..... 112*

*Figure IV-27 : Cartographies élémentaires (P et Si) d'une section d'un grain de laitier lixivié 130 jours en laboratoire (voir Figure IV-20) ..... 113*

*Figure IV-28 : pH et teneur en P d'une solution initialement concentrée en P mise en contact statique avec des laitiers LAC (BOF slag) ..... 114*

*Figure IV-29 : Couche de Calcite à la surface des grains de laitier LAC vieillis en lysimètre. (a) Photographie de grains de laitier LAC et (b) image MEB-BSE d'une section polie d'un grain vieilli en lysimètre. ..... 115*

*Figure IV-30 : Précipitation de Monohydrocalcite et de Calcite en fonction du temps (130) ..... 116*

*Figure IV-31 : Capacité de neutralisation acido-basique de laitiers LAC non altéré et vieilli en lysimètre (grains < 1mm) ..... 117*

*Figure IV-32 : Diffractogramme enregistré à la surface d'un grain lixivié 130 jours en laboratoire à l'aide de la µ-DRX..... 118*

*Figure IV-33 : Spectres extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir des variables pures Ti et S, caractéristiques de la Brownmillerite (LAC non altéré et zone altérée d'un grain lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete)* ..... *119*

*Figure IV-34 : Diffractogramme enregistré par µ-DRX : zone altérée d'un grain vieilli en lysimètre* .. *119*

*Figure IV-35 : Cartographies élémentaires de répartition du S et du Ti dans une section d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en laboratoire (même région que pour la Figure IV-20)* ..... *121*

*Figure IV-36 : Comparaison des positions et des intensités des 3 principales raies caractéristiques de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O* ..... *123*

*Figure IV-37 : Spectres extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir de la variable pure Mn, caractéristiques de la solution solide (Fe, Mn, Mg)O (LAC non altéré et zone altérée d'un grain lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete)* ..... *123*

*Figure IV-38 : Réarrangement des cations lors de la première étape de la réaction de dismutation de la Wustite, d'après (137)* ..... *125*

*Figure IV-39 : Variations massiques (wt %) des produits et des réactifs mis en jeu lors de la dismutation de la Wustite non stoechiométrique ($FeO_x$), d'après (137)* ..... *125*

*Figure IV-40 : Spectres XANES au seuil K du Fe et K du Mn des différents échantillons de laitiers LAC* ..... *127*

*Figure IV-41 : Bilan des résultats concernant l'évolution cristallochimique des laitiers LAC lors de la lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete* ..... *128*

*Figure IV-42 : Bilan des résultats concernant l'évolution cristallochimique des laitiers LAC lors de l'altération en lysimètre* ..... *129*

*Figure V-1 : Diagramme Eh/pH des espèces aqueuses du Cr, calculé avec le code CHESS (147) pour une activité totale en Cr de $10^{-6}$* ..... *134*

*Figure V-2 : Diagramme activité/pH des espèces aqueuses du Cr, calculé avec le code CHESS (147) en milieu oxydant (potentiel redox constant, Eh = 0.6 V)* ..... *134*

*Figure V-3 : Limite de solubilité de $Cr_xFe_{1-x}(OH)3$ (d'après (160))* ..... *137*

*Figure V-4 : Spectres XANES au seuil K du Cr (a) de laitier LAC non altéré, (b) de $Cr_2O_3$, Cr(III) et (c) de $K_2Cr_2O_7$, Cr(VI)* ..... *140*

*Figure V-5 : Profils normalisés des intensités de µ-XRF (raies K$\alpha$ de Cr, Fe, Ti et Mn) selon l'axe x* *141*

*Figure V-6 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA (voir Figure IV-10). La correspondance entre les « variable pure » (VP) et les phases minéralogiques est rappelée dans le Tableau V-4.* ..... 142

*Figure V-7 : Spectre EXAFS au seuil K du Cr de laitier LAC non altéré comparé aux spectres EXAFS de composés de référence (seuil K du Fe ou du Cr)* ..... 143

*Figure V-8 : (a) Spectres EXAFS au seuil K du Cr du laitier LAC non altéré et au seuil K du Fe de $Ca_2FeAlO5$ et (b) pseudo fonctions de distribution radiale (RDF) associées* ..... 144

*Figure V-9 : (a) Pseudo fonction de distribution radiale (module et partie imaginaire) et (b, c) ajustements des spectres EXAFS partiels des filtres [0.81-2.88 Å] et [0.81-4.13 Å] (fit 1, 2 & 3)* ..... 146

*Figure V-10 : Spectres XANES au seuil K du Cr (a) du laitier LAC non altéré, (b) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre et (c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete* ..... 150

*Figure V-11 : Spectres XANES au seuil K du Mn d'échantillons de laitier LAC et de composés de références du Mn*..... 151

*Figure V-12 : (A) Spectres EXAFS au seuil K du Cr et (B) pseudo fonctions de distribution radiale (FDR) associées (a) du laitier LAC non altéré, (b) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié en CTG-Leachcrete et (c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre* ..... 152

*Figure V-13 : Spectres EXAFS au seuil K du Cr des couches altérées (b) d'un grain vieilli en lysimètre et (c) d'un grain lixivié en CTG-Leachcrete, comparés à une combinaison linéaire (pointillés) entre les spectres EXAFS du (a) laitier LAC non altéré (75 %) et de la Chromite, $Cr_2FeO_4$ (25%)* ..... 153

*Figure V-14 : Microanalyses réalisées sur une section de grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre (a) Spectres µ-XANES au seuil K du Cr. Les positions du faisceau incident pour chaque spectre (ROI) sont indiquées sur (b) l'image MEB-BSE, (c) la carte tricolore (RGB) enregistrée au laboratoire par µ-XRF (faisceau de 10 µm, 30 kV, 8000 s) et (d) la carte de répartition élémentaire (Cr K$\alpha$) enregistrée par µ-SXRF sur ID21 (6.09 eV, 100 ms/pixel). Ces spectres sont comparés au spectre XANES au seuil K du Cr de la Chromite (pointillés) et du laitier LAC non altéré (analyse globale)* ... 155

*Figure V-15 : Diffractogramme enregistré par µ-DRX avec le faisceau incident centré sur une zone riche en Cr de la zone altérée ROI 1 (Figure V-14)*..... 156

*Figure V-16 : Spectre µ-XRF (faisceau de 10 µm, 1000s, 30 kV) enregistré dans une zone riche en Cr (ROI 1) de la zone altérée d'un grain de laitier LAC vieilli en lysimètre (voir Figure V-14)*..... 156

*Figure V-17 : Position de la raie blanche des spectres XANES (a) du laitier LAC non altéré, (b) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre et (c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete, comparée à celle du spectre de la Chromite ..... 158*

*Figure V-18 : Comportement du Cr au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation..... 159*

*Figure V-19 : Diagramme Eh/pH des espèces aqueuses du V calculé avec le code CHESS (147) pour une activité en V de $10^{-6}$ ..... 162*

*Figure V-20 : Le cycle porphyrinique..... 162*

*Figure V-21 : Réactions d'hydrolyse du cation $VO^{2+}$ ($[V]_T = 10^{-6}$ M et I = 0.01) d'après (188)..... 163*

*Figure V-22 : Hydrolyse de $VO_2^+$ dans l'eau de mer ($[V]_T$ = 20 nM et I = 0.7) d'après Wehrli et al. (188) ..... 163*

*Figure V-23 : Absorption, stockage et excrétion du V (197) ..... 167*

*Figure V-24 : (a) Spectre XANES au seuil K du V du laitier LAC non altéré et extraction du prépic par une fonction arc tangente. (b) Décomposition du prépic à l'aide de fonctions Pseudo-Voigt..... 170*

*Figure V-25 : Degré d'oxydation et symétrie du V dans les laitiers LAC non altéré ($^{(n)}V^{i+}$, avec i degré d'oxydation et n renseignant sur la symétrie du V). Les triangles représentent des courbes de mélanges théoriques. ..... 171*

*Figure V-26 : Différents types de liaisons des polyèdres ($V^{4+}$-$O_n$) ..... 172*

*Figure V-27 : Spectre XAS au seuil K du V du laitier LAC non altéré..... 173*

*Figure V-28 : (a) Pseudo fonction de distribution radiale (FDR) de laitier LAC non altéré et (b) ajustement du spectre EXAFS partiel du filtre [0.46-2.11 Å]..... 174*

*Figure V-29 : Spectres de µ-XRF enregistrés sur une section d'un grain de laitier LAC non altéré (faisceau de 10 µm, 15 kV et temps de comptage de 1000 s)..... 176*

*Figure V-30 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir des « variables pures » Ti, Si, Mn, S et V (les correspondances entre les « variables pures » (VP) et les phases minéralogiques sont indiquées dans le Tableau V-15)..... 178*

*Figure V-31 : Contributions des spectres extraits à partir des « variables pures » Ti et V ..... 178*

*Figure V-32 : Spectres XANES au seuil K du V (a) du laitier LAC non altéré, (b, c) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 640 jours en lysimètre et (d) de la couche altérée d'un grain de laitier LAC lixivié 130 jours en CTG-Leachcrete ..... 181*

*Figure V-33 : Evolution du degré d'oxydation et de la symétrie du V au cours de l'altération en lysimètre (n, symétrie et i, valence du V) (a) Laitier LAC non altéré, (b, c) Couche altérée d'un grain de laitier LAC vieilli 637 jours en lysimètre.* ..... *182*

*Figure V-34 : (a) Spectres µ-XANES au seuil K du V enregistrés sur une section d'un grain de laitier LAC (b) lixivié en laboratoire (ROI 1-5) et (c) vieilli en lysimètre (ROI 6-9)* ..... *184*

*Figure V-35 : Décomposition des prépics à l'aide de fonctions Pseudo-Voigt (Figure V-34)* ..... *184*

*Figure V-36 : Distribution du degré d'oxydation et de la symétrie du V du cœur du grain non altéré (ROI 4-6) vers la zone altérée d'un grain de laitier LAC lixivié en CTG-Leachcrete (ROI 1-3) ou en lysimètre (ROI 7-9)) (n, symétrie et i, valence du V). Les triangles représentent des courbes de mélanges théoriques.* ..... *185*

*Figure V-37 : Spectres µ-XRF extraits par l'analyse SIMPLISMA à partir de la « variable pure V »..* *187*

*Figure V-38 : Comportement du V au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation* ..... *188*

*Figure VI-1 : Evolution des indices de saturation (IS) en fonction du potentiel Redox (Eh)* ..... *205*

*Figure VI-2 : (a) Evolution des pH et des (b) Eh (mesurés expérimentalement (exp.) et calculés par CHESS (calculé)) au cours de la lixiviation statique (L/S 10 et 100).* ..... *217*

*Figure VI-3 : Comparaison des courbes de relargage expérimentales et calculées par CHESS du Ca et du Si.* ..... *218*

*Figure VI-4 : Formation de CSH issus de l'altération de la Larnite à rapport L/S 10 et L/S 100.* ..... *219*

*Figure VI-5 : Comparaison des courbes de relargage expérimentales et calculées par CHESS de Mg, Fe, Al et Mn* ..... *220*

*Figure VI-6 : Comparaison des courbes expérimentales et calculées par CHESS du relargage du Cr* ..... *221*

*Figure VI-7 : Spéciation du Cr en solution en fonction du Eh, pour un pH égal à 11.95* ..... *221*

*Figure VI-8 : (a) Comparaison des courbes expérimentales et calculées par CHESS du relargage du V et (b) formation de la couche de passivation en fonction du temps* ..... *222*

*Figure VI-9 : Evolution du pH et du Eh (mesurés expérimentalement (exp.) et calculés par CHESS (calculé)) dans le réacteur du montage CTG-Leachcrete en fonction du temps.* ..... *225*

*Figure VI-10 : Comparaison des courbes de relargage cumulé expérimentales et calculées par CHESS* ..... *226*

*Figure VI-11 : Comparaison des courbes expérimentales et calculées par CHESS du relargage cumulé du V* ..... *227*

*Figure VI-12 : Représentation du lysimètre* ..... *229*

*Figure VI-13 : (a) Diagramme de Pourbaix précisant les domaines pH-Eh de différents milieux et les limites de stabilité de l'eau (48) et (b) évolution du Eh en fonction du pH pour une fugacité en oxygène constante* ..... *232*

*Figure VI-14 : Comparaison des résultats expérimentaux et calculés par CHESS lors de l'altération des laitiers LAC en lysimètre* ..... *234*

*Figure VI-15 : Evolution du pH mesuré et du volume de l'éluat recueilli en fonction des saisons* ..... *235*

*Figure VI-16 : Mécanismes d'hydratation et de carbonatation de la Larnite* ..... *237*

# LISTE DES TABLEAUX

*Tableau I-1 : Production des laitiers d'aciérie en Mt/an** ..... 3

*Tableau II-1 : Distribution en taille des grains de laitiers LAC (lot de 6.25 kg)* ..... 14

*Tableau II-2 : Caractéristiques géotechniques des laitiers LAC* ..... 15

*Tableau II-3 Porosités de laitiers LAC (28)* ..... 15

*Tableau II-4 : Composition chimique de laitiers LAC (majeurs et secondaires, % massiques)* ..... 17

*Tableau II-5 : Composition moyenne des fontes affinées à l'oxygène (4)* ..... 18

*Tableau II-6 : Composition chimique de laitiers LAC (traces, mg/kg)* ..... 21

*Tableau II-7 : Conditions expérimentales des tests statiques à rapport L/S constant et caractéristiques des éluats (pH, conductivité) en fin de test* ..... 25

*Tableau II-8 : Caractéristiques des grains lixiviés (estimations)* ..... 27

*Tableau II-9 : Conditions expérimentales du test de lixiviation dynamique* ..... 30

*Tableau II-10 : Caractéristiques des différents tests de lixiviation réalisés* ..... 32

*Tableau II-11 : Techniques de caractérisation multi-échelles utilisées* ..... 33

*Tableau II-12 : Nomenclature des raies de fluorescence X (Sigbahn)* ..... 37

*Tableau II-13 : Caractéristiques du MEB-EDS et de la µ-XRF* ..... 38

*Tableau II-14 : Composition chimique des laitiers LAC (majeurs) obtenues avec la µ-XRF* ..... 41

*Tableau II-15 : Symétrie et degré d'oxydation du V* ..... 50

*Tableau II-16 : Seuils analysés et lignes de lumière utilisées* ..... 58

*Tableau II-17 : Bilan des analyses cristallochimiques multi-échelles réalisées* ..... 59

*Tableau III-1 – Synthèse des études abordant la lixiviation des laitiers LAC* ..... 61

*Tableau III-2 : pH naturel de différents matériaux* ..... 63

*Tableau III-3 : Limites de détection et incertitudes des analyses ICP-AES* ..... 66

*Tableau III-4 : Comparaison des quantités relarguées lors de l'essai de lixiviation et l'essai à blanc.* . 74

*Tableau III-5 : Valeurs de pH établies par la législation française* ..... 78

*Tableau III-6 : Relargage de Ca, Cr et V* ..... 79

*Tableau III-7 : Synthèse des résultats des tests de lixiviation* ..... 80

*Tableau IV-1 : Composition chimique de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O du laitier LAC* ..... 89

*Tableau IV-2 : Position ($2\theta$) des raies de diffraction X ..... 90*

*Tableau IV-3 : Paramètres d'ajustement pour les 2 premières sphères de coordination (seuil K du Mn) ..... 90*

*Tableau IV-4 : Variables pures sélectionnées pour l'analyse SIMPLISMA..... 96*

*Tableau IV-5 : Synthèse des teneurs en $P_2O_5$ mesurées dans la phase silicatée des laitiers LAC ..... 97*

*Tableau IV-6 : Caractéristiques des principales phases des laitiers LAC..... 101*

*Tableau IV-7 : Evolution des phases minéralogiques avec la lixiviation (résultats de la DRX) ..... 107*

*Tableau IV-8 : Caractéristiques des spectres extraits à partir de la variable pure Si ..... 112*

*Tableau IV-9 : pH des solutions en équilibre thermodynamique avec des C-S-H..... 113*

*Tableau IV-10 : Distribution en taille des grains de laitiers LAC non altérés et vieillis en lysimètre... 115*

*Tableau IV-11 : Caractéristiques des spectres extraits par SIMPLISMA à partir des variables pures Ti et S (caractéristiques de la Brownmillerite) ..... 120*

*Tableau V-1 : Teneurs en Cr de différents milieux..... 132*

*Tableau V-2 : Réactions contrôlant la spéciation du Cr en solution dans les systèmes naturels..... 133*

*Tableau V-3 : Potentiels standards de couples Redox à 25°C*..... 136*

*Tableau V-4 : Variables pures sélectionnées pour l'analyse SIMPLISMA..... 141*

*Tableau V-5 : Structure du Fe dans $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ (112,114,175)..... 145*

*Tableau V-6 : Calibration de $\Delta E_0$ et $\Gamma_i$ à l'aide de composés de référence ..... 146*

*Tableau V-7 : Résultats des ajustements (Fit 1, 2 & 3) des spectres EXAFS partiels de laitier LAC non altéré (seuil K du Cr)..... 147*

*Tableau V-8 : Potentiels standard de couples Redox du V à 25°C ..... 164*

*Tableau V-9 : Energie des raies de fluorescence « proches » de celle du V ..... 169*

*Tableau V-10 :Distribution des distances inter-atomiques (V-O) d'après (76)..... 172*

*Tableau V-11 : Seuils d'absorption dans la gamme d'énergie balayée lors de l'enregistrement du spectre EXAFS au seuil K du V..... 173*

*Tableau V-12 : Résultats de l'ajustements du spectre EXAFS partiel au seuil K du V (Figure V-28) 174*

*Tableau V-13 : Calibration de $\Delta E_0$ et $\Gamma_i$ à l'aide de composés de référence ..... 174*

*Tableau V-14 : Rapports des intensités XRF des raies $K\beta$ et $K\alpha$ du Ti ..... 176*

*Tableau V-15 : Variables pures sélectionnées pour l'analyse SIMPLISMA..... 177*

*Tableau V-16 : Caractéristiques des prépics des spectres XANES de la Figure V-32..... 181*

*Tableau V-17 : Caractéristiques des prépics des spectres µ-XANES de la Figure V-34 ..... 185*

*Tableau VI-1 : Exemple de composantes de base considérées par CHESS ..... 194*

*Tableau VI-2 : Exemple d'utilisation d'un code de spéciation géochimique afin d'étudier le comportement à la lixiviation de matériaux (déchets ou ciments)..... 198*

*Tableau VI-3 : Calcul des constantes d'équilibre ($K_f$) des solutions solides formant le laitier LAC (voir Annexe 4.a) ..... 200*

*Tableau VI-4 : Constantes de formation ($K_f$) des phases primaires des laitiers LAC ..... 202*

*Tableau VI-5 : Caractéristiques des éluats après 15 jours de lixiviation statique des laitiers LAC (rapport L/S 10 et 100) ..... 203*

*Tableau VI-6 : Etat de saturation des éluats (rapport L/S 10 et L/S 100) vis à vis des minéraux..... 207*

*Tableau VI-7 : Constantes cinétiques intrinsèques (k) de précipitation/dissolution de minéraux disponibles dans la littérature ..... 209*

*Tableau VI-8 : Constantes cinétiques intrinsèques (k) de précipitation/dissolution de minéraux introduites dans notre modèle géochimique..... 210*

*Tableau VI-9 : Distribution en taille des grains de laitiers LAC (lot de 6.25 kg) ..... 214*

*Tableau VI-10 : Surface spécifique des phases minéralogiques primaires du laitier LAC non altéré (pour des grains de laitiers LAC inférieurs à 500 µm) ..... 214*

*Tableau VI-11 : Spéciation du Cr et du V (> $10^{-11}$ mol/l) en solution..... 216*

*Tableau VI-12 : Etats de saturation des différents minéraux ..... 217*

*Tableau VI-13 : Surface spécifique des phases minéralogiques primaires du laitier LAC non altéré (grains de plusieurs centimètres) ..... 223*

*Tableau VI-14 : Spéciation du Cr et du V en solution ..... 225*

*Tableau VI-15 : Etats de saturation des différents minéraux ..... 228*

*Tableau VI-16 : Valeurs des paramètres empiriques A, B et B-dot du modèle de correction B-dot d'après la base de données complète de LLNL (V8.R6) ..... 231*

*Tableau VI-17 : Etats de saturation des différents minéraux ..... 236*

# TABLE DES MATIERES

**CHAPITRE I. INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

**CHAPITRE II. MATERIEL & METHODES ..... 13**

**A. Les laitiers d'acierie de conversion (LAC) ..... 13**

1. Echantillons analysés ..... 13

1.1 Origine ..... 13

1.2 Granulométrie ..... 13

2. Caractéristiques géotechniques et instabilité dimensionnelle ..... 14

3. Composition chimique ..... 16

3.1 Les éléments majeurs et secondaires ..... 16

3.2 Les éléments traces ..... 20

3.3 Influence de la granulométrie ..... 21

**B. Tests de lixiviations ..... 23**

1. Rappels terminologiques ..... 23

2. Test de l'influence du pH sur la solubilisation des éléments ..... 23

3. Test de lixiviation statique à rapport L/S constant ..... 24

4. Le CTG-Leachcrete : un test de lixiviation dynamique ..... 25

4.1 Principe ..... 25

4.2 Dispositif expérimental ..... 26

4.3 Essai à blanc ..... 26

4.4 Conditions expérimentales ..... 27

*4.4.1 Rapport liquide sur solide L/S ..... 27*

*4.4.2 Débit de recirculation ..... 28*

*4.4.3 pH et condition d'oxydoréduction ..... 28*

4.5 Fractions relarguées ..... 30

5. Vieillissement en lysimètre : échelle pilote ..... 30

5.1 Dispositif expérimental ..... 30

5.2 Conditions expérimentales ..... 31

6. Synthèse ..... 32

**C. Analyses cristallochimiques multi-échelles ..... 33**

1. Démarche scientifique ..... 33

2. Diffraction des rayons X ..... 34
2.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) ..... 34
2.2 Micro-diffraction des rayons X (µ-DRX) ..... 34
3. Microscope électronique à balayage (MEB) ..... 35
3.1 Détection d'électrons retrodiffusés ..... 35
3.2 Préparation des échantillons ..... 35
3.3 Analyses d'images ..... 35
4. Spectroscopie de fluorescence X ..... 36
4.1 Raies d'émission de fluorescence X ..... 36
4.2 Mesure de fluorescence X ..... 37
*4.2.1 Spectromètre à dispersion d'énergie couplé au MEB (MEB-EDS) ..... 37*
*4.2.2 Micro-spectroscopie de fluorescence X (µ-XRF) ..... 37*
*4.2.3 Comparaison des caractéristiques du MEB-EDS et de la µ-XRF ..... 38*
4.3 Modes d'analyse ..... 39
*4.3.1 Microanalyse chimique ..... 40*
*4.3.2 Analyse semi quantitative ..... 40*
*4.3.3 Cartographies de répartition élémentaires ..... 41*
4.4 Traitement statistique des spectres de fluorescence ..... 42
*4.4.1 Analyse en composantes principales : relations entre les éléments ..... 42*
*4.4.2 SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis (SIMPLISMA) ..... 43*
5. Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) ..... 45
5.1 Principe ..... 45
5.2 Formalisme EXAFS ..... 47
5.3 Interprétation des spectres XANES ..... 48
*5.3.1 Traitement des spectres XANES ..... 48*
*5.3.2 XANES au seuil K du chrome ..... 49*
*5.3.3 XANES au seuil K du Vanadium ..... 50*
5.4 Interprétation des oscillations EXAFS ..... 53
*5.4.1 Extraction du spectre EXAFS ..... 53*
*5.4.2 Combinaison linéaire de spectres EXAFS ..... 55*
*5.4.3 Simulation numérique du spectre EXAFS ..... 55*
5.5 Mise en oeuvre expérimentale ..... 57
*5.5.1 Le rayonnement synchrotron ..... 57*
*5.5.2 Lignes de lumière ..... 57*
*5.5.3 Seuils analysés et lignes de lumières utilisées ..... 58*
*5.5.4 Préparation des échantillons ..... 58*
6. Bilan des analyses réalisées ..... 59

**CHAPITRE III. LIXIVIATION DES LAITIERS LAC ET RELARGAGE DU CHROME ET DU VANADIUM ..... 61**

**Introduction ..... 61**

**A. Influence du pH sur la solubilisation des polluants ..... 63**

1. Capacité de neutralisation acido-basique ..... 63

2. Solubilisation des éléments en fonction du pH ..... 64

**B. Lixiviation statique des laitiers LAC ..... 68**

1. Quantités relarguées ..... 68

2. Cinétiques de relargage ..... 69

3. Influence du rapport L/S ..... 71

**C. Lixiviation dynamique des laitiers LAC ..... 73**

1. Quantités relarguées ..... 73

2. Cinétiques de relargage ..... 75

**D. Vieillissement en Lysimètre ..... 77**

1. Alcalinité des éluats ..... 77

1. Relargage des éléments ..... 78

**Synthèse ..... 80**

**CHAPITRE IV. EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES LAITIERS LAC AVEC LA LIXIVIATION ..... 83**

**Introduction ..... 83**

**A. Caractérisation des laitiers LAC non altérés ..... 84**

1. Caractéristiques minéralogiques ..... 84

1.1 Identification des principales phases minéralogiques ..... 84

1.2 Taille et forme des différentes phases minéralogiques ..... 86

1.3 Etude de la phase proche de la Wustite (notée W) ..... 87

2. Distribution du phosphore, du titane et du soufre ..... 91

2.1 Relations entre les éléments ..... 92

2.2 Analyse des différentes phases minéralogiques par µ-XRF ..... 94

3. Synthèse ..... 99

3.1 Composition cristallochimique des laitiers LAC ..... 99

3.2 Bilan quantitatif ..... 100

**B. Description de l'altération des laitiers LAC ..... 102**

1. Caractéristiques chimiques et minéralogiques des zones altérées ..... 102

1.1 Couche d'altération des grains de laitier LAC lixiviés en CTG-Leachcrete ..... 102

1.2 Couche d'altération des grains de laitier LAC vieillis en lysimètre ..... 105

1.3 Evolution des phases minéralogiques ..... 107

*1.3.1 Evolution des phases primaires ..... 108*

*1.3.2 Formation de phases secondaires ..... 108*

2. Hydratation de la Larnite ..... 109

2.1 Dans le lysimètre ..... 109

2.2 Au cours de la lixiviation dynamique ..... 111

2.3 Comportement à la lixiviation du phosphore ..... 113

3. Réaction de carbonatation dans le lysimètre ..... 114

3.1 Précipitation des carbonates de calcium ..... 114

3.2 Capacité de neutralisation acido-basique du laitier LAC carbonaté ..... 116

4. Comportement à la lixiviation de la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) ..... 117

4.1 Altération de la Brownmillerite ..... 117

*4.1.1 De la Brownmillerite vers la ferrite bicalcique $Ca_2Fe_2O_5$ ..... 117*

*4.1.2 Evolution du rapport atomique Ca/Fe ..... 120*

4.2 Comportement des impuretés présent en traces dans la Brownmillerite. ..... 121

5. Comportement à la lixiviation de la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O ..... 122

5.1 Comportement du Mg ..... 122

5.2 Oxydation et réarrangement de la solution solide (Fe, Mn)O ..... 124

6. Synthèse ..... 128

6.1 Lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete ..... 128

6.2 Altération en lysimètre ..... 129

**CHAPITRE V. EVOLUTION DE LA SPECIATION DU CHROME ET DU VANADIUM AVEC LA LIXIVIATION ..... 131**

**Introduction ..... 131**

**A. Spéciation du chrome dans les laitiers LAC au cours de la lixiviation ..... 132**

1. Synthèse bibliographique : spéciation et toxicité du chrome ..... 132

1.1 Spéciation du chrome dans l'environnement ..... 132

*1.1.1 Sources* ..... *132*
*1.1.2 Données thermodynamiques* ..... *133*
*1.1.3 Spéciation du chrome trivalent* ..... *134*
*1.1.4 Spéciation du chrome hexavalent* ..... *136*
1.2 Toxicité du chrome ..... 137
*1.2.1 Degré d'oxydation et toxicité* ..... *137*
*1.2.2 Effets du Cr(VI) sur la santé humaine* ..... *138*
*1.2.3 Toxicité du chrome pour les plantes et les animaux* ..... *138*
2. Spéciation du chrome dans les laitiers LAC non altérés ..... 139
2.1 Degré d'oxydation du chrome ..... 139
2.2 Phases porteuses du chrome ..... 140
2.3 Environnement atomique du chrome ..... 143
2.4 Synthèse ..... 149
3. Comportement du chrome au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation ..... 150
3.1 Evolution du degré d'oxydation du chrome ..... 150
3.2 Evolution de l'environnement atomique moyen du chrome ..... 151
3.3 De l'analyse globale à l'analyse résolue spatialement (microanalyses) ..... 153
4. Synthèse ..... 158
4.1 Comportement du Cr(III) inséré dans la Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) ..... 159
4.2 Comportement du Cr(III) associé à la solution solide (Fe, Mn, Mg, Ca)O ..... 159
**B. Spéciation du vanadium dans les laitiers LAC au cours de la lixiviation ..... 161**
1. Synthèse bibliographique : spéciation et toxicité du vanadium ..... 161
1.1 Spéciation du vanadium dans l'environnement ..... 161
*1.1.1 Sources* ..... *161*
*1.1.2 Données thermodynamiques* ..... *161*
*1.1.3 Formation de polyanions V(V) par condensation* ..... *164*
1.2 Toxicité du vanadium ..... 165
*1.2.1 Le vanadium : remède ou poison ?* ..... *165*
*1.2.2 Sources d'exposition* ..... *166*
*1.2.3 Activité biochimique du vanadium* ..... *166*
*1.2.4 Toxicité du vanadium pour les plantes et les animaux* ..... *168*
2. Spéciation du vanadium dans les laitiers LAC non altérés ..... 169
2.1 Degré d'oxydation du vanadium ..... 169
*2.1.1 Apport de la spectroscopie XANES au seuil K du V* ..... *169*
*2.1.2 Apport de la spectroscopie EXAFS au seuil K du V* ..... *171*
2.2 Phase porteuse du vanadium ..... 175
2.3 Environnement atomique du vanadium ..... 179
3. Comportement du vanadium au sein des laitiers LAC lors de la lixiviation ..... 180
3.1 Evolution du degré d'oxydation du vanadium ..... 180

*3.1.1 Analyses globales (XANES) : évolution du degré d'oxydation moyen* ..... *180*
*3.1.2 Microanalyses (µ-XANES) : distribution du degré d'oxydation* ..... *182*
3.2 Mobilité du vanadium au sein de sa phase porteuse ..... 186
4. Synthèse ..... 187

**CHAPITRE VI. MODELISATION GEOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES LAITIERS LAC ..... 191**

**Introduction ..... 191**

**A. Code de speciation géochimique ..... 193**

1. Le code numérique CHESS ..... 193
2. Principes de fonctionnement de CHESS ..... 193
3. Approche mixte cinétique-thermodynamique ..... 195
4. La modélisation géochimique appliquée à l'étude des déchets ..... 197

**B. Définition des paramètres du modèle géochimique ..... 199**

1. Phases minéralogiques primaires ..... 199
1.1 Modèle des solutions solides ..... 199
1.2 Phases porteuses du chrome et du vanadium ..... 201
1.3 Bilan ..... 202
2. Phases minéralogiques secondaires ..... 203
2.1 Simulation préliminaire à partir des résultats des tests de lixiviation statique ..... 203
2.2 Conditions d'oxydoréductions (conditions Redox) ..... 204
2.3 Etat de saturation des éluats vis-à-vis des phases minéralogiques ..... 206
3. Approche cinétique ..... 208
3.1 Lois cinétiques ..... 208
3.2 Ralentissement du relargage du V lors de la lixiviation statique ..... 210
4. Synthèse ..... 212

**C. Validation du modèle géochimique ..... 213**

1. Modélisation de la lixiviation statique des laitiers LAC (rapport L/S fixe) ..... 213
1.1 Description des conditions d'altération ..... 213
*1.1.1 Taille des grains* ..... *213*
*1.1.2 Caractéristiques de la solution lixiviante* ..... *215*
1.2 Confrontation du modèle géochimique et des résultats expérimentaux ..... 215
*1.2.1 pH et conditions Redox* ..... *215*
*1.2.2 Relargage des éléments (Ca, Si, Fe, Mn, Mg et Al)* ..... *218*

*1.2.3 Comportement à la lixiviation du chrome et du vanadium* ..... *221*
2. Modélisation de la lixiviation dynamique des laitiers LAC en CTG-Leachcrete ..... 222
2.1 Description des conditions d'altération ..... 222
*2.1.1 Rapport L/S et surfaces spécifiques* ..... *223*
*2.1.2 Simulation simplifiée du processus de lixiviation dynamique : l'option flush* ..... *223*
2.2 Confrontation du modèle géochimique et des résultats expérimentaux ..... 224
*2.2.1 pH et conditions Redox* ..... *224*
*2.2.2 Courbes de relargage des éléments* ..... *225*
*2.2.3 Evolution minéralogique* ..... *227*
3. Modélisation de l'altération des laitiers LAC en lysimètre ..... 228
3.1 Description des conditions d'altérations ..... 228
*3.1.1 Masse et volume considérés* ..... *228*
*3.1.2 Caractéristiques de la solution lixiviante* ..... *229*
*3.1.3 Correction du coefficient d'activité* ..... *230*
*3.1.4 Conditions Redox* ..... *231*
*3.1.5 Apport de $CO_2$* ..... *232*
3.2 Confrontation du modèle géochimique et des résultats expérimentaux ..... 233
*3.2.1 pH, conditions Redox et relargage des éléments* ..... *233*
*4.1.1 Minéralogie des laitiers LAC vieillis en lysimètre* ..... *235*

**Conclusion ..... 238**

**CHAPITRE VII. CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES ..... 241**

Bibliographie ..... 247
Table des figures ..... 259
Liste des tableaux ..... 269
Table des matières ..... 273
Annexe 1 : Analyses chimiques ..... 281
Annexe 2 : Publications ..... 283
Annexe 3 : Diffractogrammes RX ..... 355
Annexe 4 : Fichiers d'entrée de CHESS ..... 357

# ANNEXE 1

# ANALYSES CHIMIQUES

# ANNEXE 1 : ANALYSES CHIMIQUES

Tableau 1 : Composition chimique du laitier LAC étudié en fonction de la taille des grains

| | Taille des grains de laitier LAC (en µm) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | < 80 | 80–200 | 200–500 | 500–2000 | > 2000 | Total |
| Majeurs (% massique) | | | | | | |
| CaO | 35.244 | 37.764 | 39.437 | 40.883 | 41.36 | 42.5 |
| $Fe_2O_3$ | 23.995 | 25.703 | 27.685 | 29.595 | 31.279 | 30.96 |
| $SiO_2$ | 11.659 | 12.838 | 13.35 | 13.111 | 12.552 | 12.3 |
| MnO | 5.364 | 5.698 | 6.007 | 6.303 | 6.117 | 6.06 |
| MgO | 4.647 | 4.789 | 4.708 | 4.806 | 4.372 | 4.8 |
| $Al_2O_3$ | 2.329 | 2.395 | 2.627 | 2.548 | 2.472 | 2.1 |
| $P_2O_5$ | 0.856 | 0.986 | 1.018 | 1.079 | 1.112 | 1.23 |
| $TiO_2$ | 0.567 | 0.606 | 0.673 | 0.706 | 0.839 | 0.58 |
| IB* | 3.42 | 3.31 | 3.30 | 3.48 | 3.64 | 3.84 |
| IL* | 2.85 | 2.79 | 2.76 | 2.91 | 3.04 | 3.28 |
| Mineurs (mg/kg) | | | | | | |
| Cr | 1654 | 1787 | 1874 | 1961 | 2400 | 1895 |
| $S_{tot}$ | 920 | 930 | 870 | 820 | 660 | 690 |
| V | 573.2 | 620.3 | 686.2 | 692.3 | 690.1 | 512 |
| Ba | 146.9 | 161.9 | 179.2 | 182.2 | 223.2 | |
| Sr | 125.8 | 138.6 | 152 | 154.3 | 152.4 | 91 |
| Nb | 92.17 | 96.22 | 106.3 | 110.8 | 98.91 | 96 |
| Zn | 75.24 | 62.94 | 62.72 | 44.48 | 26.18 | 55 |

*IB : indice de basicité, IL : indice de laitier

Tableau 2 : résultats des analyses chimiques réalisées pour les 60 éléments dosés

| | As | Ba | Be | Bi | Cd | Ce | Co | Cr | Cs | Cu | Dy | Er | Eu | Ga |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
| Incertitudes (%) ou Limites de détermination | <15% | <8% | 0.5 | 0.2 | 0.4 | <10% | <15% | <5% | 0.2 | <15% | <10% | <10% | <5% | <8% |
| **> 2 mm (CRPG)** | 5.894 | 223.200 | < L.D. | < L.D. | < L.D. | 3.334 | 0.976 | 2400.0 | < L.D. | 26.190 | 0.472 | 0.169 | 0.073 | 8.261 |
| **500 µm - 2 mm (CRPG)** | 5.768 | 183.200 | < L.D. | < L.D. | < L.D. | 6.410 | 1.279 | 1961.0 | < L.D. | 21.790 | 0.692 | 0.367 | 0.177 | 8.236 |
| **200 - 500 µm (CRPG)** | 6.549 | 179.200 | < L.D. | < L.D. | < L.D. | 7.627 | 1.385 | 1874.0 | < L.D. | 16.850 | 0.735 | 0.412 | 0.206 | 7.767 |
| **80 - 200 µm (CRPG)** | 3.573 | 161.900 | < L.D. | < L.D. | < L.D. | 6.169 | 1.341 | 1787.0 | < L.D. | 15.670 | 0.575 | 0.305 | 0.149 | 6.927 |
| **< 80 µm (CRPG)** | 3.697 | 146.900 | 0.555 | < L.D. | < L.D. | 8.379 | 1.608 | 1654.0 | 0.211 | 15.080 | 0.570 | 0.300 | 0.152 | 6.650 |
| **TOTAL (LCPC)** | <1 | | | <5 | <0,1 | | 16 | 1895 | | 15 | | | | |

| | Gd | Ge | Hf | Ho | In | La | Lu | Mo | Nb | Nd | Ni | Pb | Pr | Rb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
| Incertitudes (%) ou Limites de détermination | <5% | <15% | <15% | <15% | <20% | <8% | <10% | <10% | <5% | <5% | >25% | <15% | <15% | <15% |
| **> 2 mm (CRPG)** | 0.291 | 0.565 | 0.578 | 0.06 | 0.177 | 2.039 | 0.025 | 9.618 | 98.91 | 3.272 | 10.3 | 4.6856 | 0.593 | < L.D. |
| **500 µm - 2 mm (CRPG)** | 0.592 | 0.559 | 0.769 | 0.126 | 0.14 | 3.727 | 0.051 | 8.729 | 110.8 | 4.105 | 9.349 | 1.915 | 0.914 | 0.634 |
| **200 - 500 µm (CRPG)** | 0.747 | 0.647 | 0.891 | 0.141 | 0.14 | 4.277 | 0.062 | 8.513 | 106.3 | 4.03 | 10.11 | 3.0958 | 0.99 | 1.687 |
| **80 - 200 µm (CRPG)** | 0.587 | 0.569 | 0.687 | 0.111 | 0.14 | 3.432 | 0.047 | 7.673 | 96.22 | 3.515 | 10.57 | 4.8841 | 0.812 | 2.268 |
| **< 80 µm (CRPG)** | 0.601 | 0.498 | 0.775 | 0.102 | 0.107 | 4.585 | 0.043 | 7.212 | 92.17 | 4.361 | 10.01 | 7.6144 | 1.018 | 4.022 |
| **TOTAL (LCPC)** | | | | | | | | <10 | 96 | | <20 | <40 | | |

| | Sb | Sm | Sn | Sr | Ta | Tb | Th | Tm | U | V | W | Y | Yb | Zn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
| Incertitudes (%) ou Limites de détermination | >25%- 0,2 | <10% | <10% | <6% | <6% | <5% | <15% | >25% | <8% | <8% | <8% | <10% | <10% | <5% |
| **> 2 mm (CRPG)** | < L.D. | 0.428 | 1.423 | 152.4 | 1.737 | 0.048 | 0.396 | 0.024 | 0.572 | 690.1 | 68.23 | 2.542 | 0.156 | 26.18 |
| **500 µm - 2 mm (CRPG)** | < L.D. | 0.697 | 1.414 | 154.3 | 1.728 | 0.103 | 0.719 | 0.05 | 0.849 | 692.3 | 61.72 | 4.872 | 0.335 | 44.48 |
| **200 - 500 µm (CRPG)** | 0.244 | 0.792 | 1.249 | 152 | 1.715 | 0.114 | 0.899 | 0.061 | 1.026 | 686.2 | 58.74 | 5.343 | 0.37 | 62.72 |
| **80 - 200 µm (CRPG)** | 0.206 | 0.637 | 1.342 | 138.6 | 1.504 | 0.085 | 0.748 | 0.048 | 0.864 | 620.3 | 51.9 | 4.223 | 0.311 | 62.94 |
| **< 80 µm (CRPG)** | 0.273 | 0.759 | 1.337 | 125.8 | 1.451 | 0.087 | 1.404 | 0.045 | 0.957 | 573.2 | 48.55 | 3.877 | 0.287 | 75.24 |
| **TOTAL (LCPC)** | <20 | | <40 | 91 | | | | | | 512 | | | | 55 |

| | Zr | SiO2 | Al2O3 | Fe2O3 | MnO | MgO | CaO | Na2O | K2O | TiO2 | P2O5 | PF | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ppm | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % |
| Incertitudes (%) ou Limites de détermination | <15% | <10% | <10% | <2% | <5% | <10% | <2% | 0.15 | 0.1 | <20% | <5% | | |
| **> 2 mm (CRPG)** | 28.82 | 12.552 | 2.472 | 31.279 | 6.117 | 4.372 | 41.36 | < L.D. | < L.D. | 0.839 | 1.112 | -1.937 | 98.166 |
| **500 µm - 2 mm (CRPG)** | 34.12 | 13.111 | 2.548 | 29.595 | 6.303 | 4.806 | 40.883 | < L.D. | < L.D. | 0.706 | 1.079 | -0.221 | 98.81001 |
| **200 - 500 µm (CRPG)** | 41.26 | 13.35 | 2.627 | 27.685 | 6.007 | 4.708 | 39.437 | < L.D. | < L.D. | 0.673 | 1.018 | 3.009 | 98.51399 |
| **80 - 200 µm (CRPG)** | 32.55 | 12.838 | 2.395 | 25.703 | 5.698 | 4.789 | 37.764 | < L.D. | < L.D. | 0.606 | 0.986 | 7.838 | 98.617 |
| **< 80 µm (CRPG)** | 38.29 | 11.659 | 2.329 | 23.995 | 5.364 | 4.647 | 35.244 | < L.D. | < L.D. | 0.567 | 0.856 | 13.795 | 98.456 |
| **TOTAL (LCPC)** | | 12.3 | 2.1 | 13.76 | 6.06 | 4.8 | 42.5 | <0,01 | 0.038 | 0.58 | 1.23 | | |

| | CO2 tot | S tot | F | Hg | Se | B | S tot | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | % | % | ppb | ppm | ppm | ppm | ppm |
| **> 2 mm (CRPG)** | 0.59 | 0.066 | 0.011 | <10 | 0.17 | 37 | 660 | 11 |
| **500 µm - 2 mm (CRPG)** | 1.22 | 0.082 | 0.016 | <10 | 0.25 | 29 | 820 | 16 |
| **200 - 500 µm (CRPG)** | 3.10 | 0.087 | 0.019 | <10 | 0.27 | 32 | 870 | 19 |
| **80 - 200 µm (CRPG)** | 5.92 | 0.093 | 0.015 | <10 | 0.22 | 34 | 930 | 15 |
| **< 80 µm (CRPG)** | 9.30 | 0.092 | 0.019 | <10 | 0.22 | 44 | 920 | 19 |
| **TOTAL (LCPC)** | | 0.069 | 0.023 | <100 | <1 | 56 | 690 | 23 |

# ANNEXE 2

# PUBLICATIONS

# ANNEXE 2 : PUBLICATIONS

(1) Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Salome, M.; Proux, O.; Nassif, V.; Hazemann, J. L.; Olivi, L.; Susini, J.; Bottero, J. Y. New Methodological Approach for the Vanadium K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Interpretation: Application to the Speciation of Vanadium in Oxide Phases from Steel Slag. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *In Press, Corrected Proof*.

(2) Chaurand, P.; Rose, J.; Proux, O.; Salome, M.; Borschneck, D.; Ferrasse, J. H.; Hazemann, J. L.; Susini, J.; François D.; Domas, J.; Bottero, J. Y. Evolution of Chromium within Steel Slag during Leaching Experiment: a Bulk and Micro X-Ray Spectroscopic Study. To be *submitted.*

(3) Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Olivi, L.; Hazemann, J. L.; Proux, O.; Domas, J.; Bottero, J. Y. Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, B139, 537-452.

# New Methodological Approach for the Vanadium K-Edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure Interpretation: Application to the Speciation of Vanadium in Oxide Phases from Steel Slag

*Perrine Chaurand[1]*, Jérôme Rose[1], Valérie Briois[2], Murielle Salome[3], Olivier Proux[4], Vivian Nassif[5], Luca Olivi[6], Jean Susini[3], Jean-Louis Hazemann[7] and Jean-Yves Bottero[1]*

[1]CEREGE UMR-6635 Univ. Paul Cézanne IFR 112 PMSE, Europôle de l'Arbois BP80, 13545 Aix en Provence, France, [2]SOLEIL, L'Orme des merisiers, BP48 Saint Aubin, 91192 Gif sur Yvette, France, [3]European Synchrotron Radiation Facility, BP220, F-38043 Grenoble, Cedex, France, [4]CEA/Grenoble, DRFMC/SP2M/NRS, 17 avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France, [5]Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR CNRS / Université Joseph Fourier, 1381 rue de la Piscine, Domaine Universitaire, F-38400 Saint-Martin-D'Hères, France, [6]Sincrotrone Trieste S.C.p.A. Strada Statale 14, Km 163.5, 34012 Basovizza, Trieste, Italy, [7]Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 25 avenue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble cedex 9, France

*to whom correspondence should be addressed. E-mail: chaurand@cerege.fr. Tel: +0033 (0)4 42 97 15 43, Fax: +0033 (0)4 42 97 15 59.

**Abstract**

This paper presents a comparison between several methods dedicated to the interpretation of V K-edge XANES features. V K-edge XANES spectra of several V-bearing standard compounds were measured in an effort to evaluate advantages and limits of each method. The standard compounds include natural minerals and synthetic compounds, containing vanadium at various oxidation state (from +3 to +5) and in different symmetry (octahedral, tetrahedral and square pyramidal). Correlations between normalized pre-edge peak area and its centroid position have been identified as the most reliable method for determining quantitative and accurate redox and symmetry information for vanadium. This methodology has been previously developed for Fe K-edge. It is also well adapted for V K-edge and is less influenced by the standard choice than other methods. This methodology was applied on an "environmental sample" i.e. a well-crystallized leached steel slag containing vanadium as trace. Micro-XANES measurements allowed elucidating the micro-distribution of vanadium speciation in leached steel slag. The vanadium exhibits an important evolution from the unaltered to the altered phases. Its oxidation state increases from +3 to +5 together with the decrease of its symmetry (from octahedral to tetrahedral).

*Keywords*: oxidation state, symmetry, micro-XANES, pre-edge features, absorption edge, leaching behavior.

## Introduction

Vanadium is a metal which exhibits a wide range of oxidation states (from 0 to +5): the most common are +3, +4 and +5[1,2]. Trivalent V has the electron configuration $3s^2 3p^6 3d^2$ and occurs commonly in octahedral symmetry ($O_h$). Tetravalent V has the electron configuration $3s^2 3p^6 3d^1$ and its common symmetry is square pyramidal ($P_y$) and octahedral ($O_h$). And pentavalent V has the electron configuration $3s^2 3p^6 3d^0$ and presents different kinds of symmetry: tetrahedral ($T_d$), square pyramidal ($P_y$) and octahedral ($O_h$)[3]. The multiple oxidation states and symmetries of vanadium confer it a high complexity. Evans[4] surveyed the crystal chemistry of vanadium minerals and examined the types of V coordination polyhedra that they contain. More recently, Schindler et al.[5] discussed bond-length variation in ($V^{i+}O_n$) polyhedra (i = 3, 4, 5 ; n= 5, 6). Finally, Zavalij et al.[6] and Guili et al. [7] studied the crystal chemistry of vanadium oxides and vanadium in silicate glasses, respectively.

Vanadium systems as amorphous $V_2O_5$, $V_2O_5$-$P_2O_5$ glasses, $Li_xV_2O_5$ or $LiNiVO_4$ systems, V-mesoporous silica or vanadium supported on titanium have been extensively studied since they are good candidates for making reversible cathodes in lithium batteries or are commonly used as catalyst for a number of industrially important reactions. Moreover borosilicate glasses containing vanadium are interesting in the frame of vitrification of sulfur-bearing radioactive wastes for long-term storage because adding $V_2O_5$ to borosilicate formulations seems to improve sulfur solubility in the melt (see references in Table 1). A better knowledge of vanadium speciation (oxidation state and symmetry) in these materials is one of the key points for a better understanding of their physical and chemical properties. XANES spectroscopy (X-ray Absorption Near Edge Structure) is a well-adapted method to identify vanadium speciation. XANES is the region of the X-ray absorption spectrum (XAS) within ~50 eV of threshold and includes the pre-edge, the edge and the first oscillations. This region has long been known to be rich in chemical and structural information of the absorber atom[8,9].

An extensive review dealing with the shape and energy position of V K-edge XANES features for several compounds[10] has been published. However, the accurate physical and chemical interpretation of all features is still difficult.

A review of the XANES interpretation methods permitting oxidation state and/or symmetry determination is presented in Table 1. In most of the studies, the vanadium oxidation state is determined through the position of the absorption edge, which shifts to higher energies with an increasing valence state. The energy shifts, so-called chemical shifts, are found to follow Kunzl's law[10] and to vary linearly with the valence of the absorbing vanadium atom. However, this "simple" empirical law is not generally well adapted because many factors influence the spectral shape (multi-scattering effects, multi-electronic effects, matrix effects …) [11].

The intensity of the pre-edge peak is generally used qualitatively to obtain information on symmetry site. The pre-edge feature is related to electronic transitions from 1*s* core levels to the empty 3*d* levels, more or less 4*p* hybridized by the V ligands (probing thus the density of the lowest unoccupied states). These electronic transitions become allowed when the inversion centre is lost. In this case, the loss of symmetry permits partial overlapping and mixing of the unfilled *d* states of the metal with the 4*p* orbital of the metal. Pre-edge peak intensity will be virtually zero in the case of regular octahedral symmetry ($O_h$) around the absorber, whereas it will have a higher intensity in the case of tetrahedral symmetry ($T_d$). Actually, as the main transitions at the K-edge are electric dipolar allowed, it is assumed that the pre-edge peak area could be correlated to the percentage of metal 4p atomic orbital hybridized with the metal 3d atomic orbitals[12] (even if this statement has been recently questioned [13]).

The pre-edge peak intensity helps to determine the vanadium valence only in particular conditions[14], contrary to chromium for which pre-edge peak is very weak for octahedral $Cr^{3+}$

and very intense for tetravalent $Cr^{6+}$[15]. Giuli et al.[7] proposed an original approach and consider the pre-edge intensity as well as its absolute position to determine both the vanadium oxidation state and its symmetry. This methodology was initially developed by Farges et al.[16-18] to provide information on the local structure around $Ti^{4+}$ in crystalline and glassy fresnoites and in silicate glasses and melts. The only pre-edge peak position is generally insufficient to evaluate accurately vanadium oxidation state, except for some studies[10,19]. A very interesting methodology was followed by Wilke et al.[20,21] and Petit et al.[22] in order to estimate the $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ratio in minerals. They consider that the most useful characteristics for determining Fe oxidation state and symmetry are the position of the pre-edge peak centroid and its integrated area. To our knowledge this reliable interpretation method was never applied for V K-edge XANES spectra.

The determination of vanadium oxidation state and symmetry from XANES features could be based on several methods (Table 1). The difficulty lies in the choice of the most suitable approach. The present paper presents a comparative evaluation of all the interpretation methods used. Their own pertinence, accurately, reliability and limits will be discussed. The final objective is to identify and suggest a precise and rigorous methodology devoted to the quantitative evaluation of vanadium speciation (oxidation state and symmetry) from XANES features. The selected interpretation method is based on correlations between the normalized total area and the centroid of the energy position of pre-edge features. Results of a high-resolution XANES spectroscopy study of vanadium in several standard compounds that possess a wide range of oxidation state and symmetry are presented.

The selected method is well adapted for unknown complex matrix containing vanadium at very low content, as in some natural systems or industrial residues, i.e. typical samples studied in Environmental Sciences. As an example, the speciation of vanadium within altered Basic Oxygen Furnace (BOF) steel slag was determined. BOF steel slag is a residue from the

basic converter in steel-making operations and is partially reused as an aggregate in road constructions[23]. It consists of a well-crystallized and heterogeneous matrix composed of dicalciumsilicate ($Ca_2SiO_4$), dicalciumferrite ($Ca_2Fe_2O_5$), a solid solution (Fe, Mn, Mg, Ca)O and calcite ($CaCO_3$)[24,25]. This industrial residue is an interesting matrix to test the selected interpretation method because it contains vanadium at trace amounts, from 430 to 1700 mg/kg[26]. Moreover the crystallized phases are sensitive to water contact and the composition of the solid matrix is susceptible to change during alteration. The vanadium release is relatively high during laboratory-scale leaching tests and an evolution of its speciation within the solid phase (oxidation state and/or symmetry) is suspected[27]. Indeed the solubility of this element as well as its toxicity evolves with its redox chemistry: going from reducing to oxic environment leads to an increase in its solubility[28] with vanadate ($V^{5+}$) as the prevailing form.

**Experimental section**

*Standard compounds*. The methodology developed in this paper is based on comparison~~s~~ with several standard compounds of well known crystal structure. Vanadium in these compounds exhibits a wide range of formal oxidation state, from $V^{3+}$ to $V^{5+}$, and symmetry (octahedral, tetrahedral and square pyramidal). The compounds studied include the oxides $V_2O_4$ and $V_2O_5$, the compound $Na_3VO_4$ and vanadium-bearing minerals such as coulsonite $FeV_2O_4$, pascoite $Ca_3(V_{10}O_{28}).17H_2O$ and metarossite $CaV_2O_6.4H_2O$, cavansite $Ca(VO)(Si_4O_{10}).4H_2O$ and vanadinite $Pb_5(VO_4)_3Cl$ (see structural information in Table 2). All standard compounds were checked for purity by X-ray diffraction and X-ray fluorescence.

*Leached steel slag*. The studied steel slag contains 690 mg/kg of vanadium. A grain of several centimeters was leached for 26 days using a modified Soxhlet extractor named CTG-Leachcrete[29]. The principle of this dynamic leaching device is to produce water vapor in a boiler balloon flask connected to a leaching cell (filled with deionized water), regulated in temperature (25°C). After 26 days of leaching, the altered layer reached 200 µm thick. A

sample of steel slag was also subjected to natural aging in a lysimeter of 1 $m^3$ placed outdoors for a period of two years (sample provided by the Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, France). Leached grains were sawed with a diamond wire saw before micro-XANES measurements in order to display the altered region (surface layer) and the unaltered region (sound core).

*XANES spectra measurement*. V K-edge XANES spectra of standard compounds were collected on beamline BL-11.1 of the Elettra storage ring (Triestre, Italy) operated at 2 GeV with a current of 150 mA and on beamline CRG-FAME[30,31] at the ESRF facility (Grenoble, France), a storage ring operated at 6 GeV with a current ranging from 150 to 200 mA. Spectra were collected in the transmission mode or in the fluorescence mode (according to the vanadium content in the samples).

The appropriate amount of powdered standard compounds were mixed with boron nitride (BN) to reach a dilution level corresponding to optimal sample thickness for transmission experiments (edge jump close to 1) and each mixture was compressed into a pellet (of 16 mm or 5 mm diameter) in ambient air. In the fluorescence mode, XANES spectra of diluted samples were collected with the sample positioned 45° with respect to the beam. The fluorescence yield was measured with a multi-element solid state detector that collected X-rays only in an electronically gated energy interval appropriate for fluorescence X-rays of the absorbing element (7 elements on BL-11.1 and 30 elements on CRG-FAME).

Micro-XANES spectra were collected in the fluorescence mode on beamline ID21[32] at the ESRF facility (Grenoble, France). The ID21 beamline is dedicated to X-ray spectroscopy and imaging at the sub micron level. X-ray fluorescence emitted from the sample was analyzed using a high-energy resolution germanium solid state detector. The beam energy was set to 5500 eV to ensure good fluorescence yield for vanadium and a spatial resolution of 0.35×1 µm was achieved. V-rich regions of interests (ROI) were selected in the altered region

(surface layer) and in the unaltered region (sound core) of leached grains to perform XANES spectra.

Typical XANES spectrum was acquired from 5445 to 5550 eV with 0.2 eV monochromator steps on beamline ID21 and from 5300 to 5600 eV with 0.1 eV monochromator step over the pre-edge and edge region on beamlines BL-11.1 and CRG-FAME. The recording of V K-edge XANES spectra was successful despite the very low vanadium content in steel slag (690 mg/kg) and the high contents of titanium (the Ti Kβ and V Kα fluorescence lines are superimposed) and calcium (the large Ca fluorescence counts saturate the fluorescence detector).

*XANES data analysis*

*Normalization.* In order to compare quantitatively the intensity of absorption features in various compounds, the experimental V K-edge spectra were normalized using standard edge step normalization procedure[10]. All the XANES spectra were reduced by background subtraction with a linear function (for standard compounds) or a modified Victoreen function (for steel slag, because of the presence of Ti) and normalized using the point of inflection of the first EXAFS oscillations as a unit. The absolute zero of energy is taken with respect to the first point of inflection of the vanadium metal derivative spectrum (called $E_0$), which corresponds by convention to the excitation of an inner shell electron to an empty state just above the Fermi edge of the V metal [33]. For each spectrum, the vanadium foil was scanned to correct for energy shift and to obtain energy calibrated spectra in a consistent fashion.

*Absorption Edge position.* For convenience the location of the absorption edge is usually defined as the energy of the first point of inflection of the principal absorption edge (given by the maximum in the derivative spectrum) or as the energy measured half way up the edge step. In the present study, we measured the edge energy half way up the normalized-edge step, i.e. where the absorption is equal to 0.5 ($E_{1/2}$) (Table 3, column 9).

*Pre-edge analysis.* Pre-edge peak analysis was carried out following a procedure inspired from the procedure reported by Wilke et al.[20,] Petit et al.[22] and Galoisy et al.[34] for Fe K-edge data and by Farges for Mn K-edge[35].

To extract the pre-edge feature, the contribution of the edge jump to the pre-edge was modeled using a function that was used to interpolate the background using the data several eV before and after the pre-edge feature (baseline)[20] (Figure 1.b). The pre-edge feature was then deconvoluted into pseudo-Voigt[36] (Figures 1.c and 7.b). The pseudo-Voigt function is often used to model the 1s-3d electronic transition[37] because of its Lorentzian and Gaussian contributions. The Lorentzian component of the pre-edges is due to the core-hole lifetime broadening of the selected edge and the Gaussian component is related to the experimental broadening (e.g., source size, monochromator design, beamline optics …). Therefore the pre-edge shape can be described by a Lorentzian function convoluted by a Gaussian function. The width of the Lorentzian contribution to the Voigt function has been chosen equal to 0.8 eV in accordance with the vanadium K-level width [38]. The widths of the Gaussian contribution have been considered as adjustable parameter and are comprised between 0.7 and 1.6 eV. The intensity ratio of the Lorentzian and Gaussian components was fixed to 1:1. It should be noted that width and height of the modeled pseudo-Voigt functions have little physical significance, being a convolution of two functions with significantly different width. Particular care was taken in using the smallest possible number of components in the pre-edge fitting procedure. No more than three peaks were fitted in the experimental spectra. The pre-edge information was derived by calculating the “total pre-edge peak area” (sum of the integrated areas of each component), the “pre-edge peak centroid energy” (area-weighted average of the positions in energy of each component) and the “pre-edge peak intensity” (maximum intensity of the net pre-edge peak) (Table 3).

*Energy resolution.* We have collected XANES spectra at three different beamlines: BL 11.1 and CRG-FAME for standard compounds and ID-21 for micro-XANES measurements, using two types of monochromator crystals with different d-spacing: Si-(111) on BL 11.1 and ID-21 and Si-(220) on CRG-FAME. These monochromator crystals have different energy resolution. High- resolution experiments are achieved by using high index Bragg reflections. The use of Si-(220) provides higher energy resolution (intrinsic resolution of crystals equals to 0.28 eV at the V K-edge) than the use of Si-(111) (0.75 eV at the V K-edge). Other factors that influence energy resolution include the core-hole width at the K-edge (0.8 eV for the V K-edge[16]), the distance of the experiment from the X-ray source, source size and vertical divergence, other storage ring characteristics (such as beam instability) and the size of energy steps used during an XANES spectral scan[17]. The energy resolution is an important factor when collecting V K-edge XANES spectra and especially when considering the pre-edge peak intensity. Pre-edge features could be very narrow and if the experimental resolution is larger than their width, they may not be adequately resolved. We compared V K-edge spectra of standard compounds recorded using two different monochromator crystals. Differences in experimental conditions are responsible for differences in the pre-edge characteristics: pre-edge peak intensities obtained on beamline CRG-FAME (Si-(220)) are higher than those obtained on beamline BL 11.1. (Si-(111)) (Table 3). We then decided to normalize pre-edge peak characteristics (intensity and area) according value 1 for vanadinite compound (with the highest pre-edge peak) (Table 4). As shown in Table 4 by using this method (called "normalization step#2") the standard deviation between the intensity and area values for the same sample recorded at different beamline has considerably decreased, giving evidence to the reliability of our approach. Because pre-edge characteristics show only slight variations, V K-edge XANES spectra recorded on the three different beamline can be compared.

**Results and Discussion**

Normalized XANES spectra for V standard compounds investigated in this study are shown in Figure 1.a. A comparison among the spectra shows strong variations in energy position and intensity of the peaks both in the pre-edge region (before 15 eV) and in the edge region (after 15 eV).

*Absorption Edge position*. Feature B (Figure 1.a) is assigned to dipole-allowed 1s-4p transitions and is called absorption edge. The edge energy ($E_{1/2}$) of standard compounds (Figure 2 and Table 3) displays a positive shift with increase in the oxidation state of vanadium. The observed V K-edge energy shifts are consistent with those reported in the literature[39-42]. Such interpretation method is very easy to apply and does not require long time. However the position of the absorption edge ($E_{1/2}$) overlaps in some case between several oxidation states (resulting in very large error bars in redox determination) and it becomes difficult to estimate rigorously the vanadium oxidation state. For example, if the edge energy position of an unknown sample is 13.5 eV, the Figure 2 does not distinguish between $V^{3+}$ and $V^{4+}$. The positive shift of the edge with the valence is related to the increased attraction of the 1s electron to the nucleus and reduced repulsive interactions (Coulomb interactions) with all the other electrons in the compounds. This valence effect shifts the whole spectrum. The problem is then to distinguish this shift from shifts due to other effects[35,36]. Features at the absorption edge are primarily sensitive to the valence and the local atomic surrounding the absorbing element (ligand type) but they are also affected by constructive and destructive interferences (single and multiple scattering) arising from more distant neighbors around the central vanadium atoms, by a number of electronic many-body effects (e.g. quadrupolar transitions) and by changes in the medium- and long-range environment[35].

This method based on interpolation schemes provides robust results only when it involves standard compounds with similar chemical bonding. For example, Wong et al.[10] obtained a

well correlated linear relation between the edge position (defined by the first peak in the derivative spectrum) and the valence regarding only vanadium oxides. They obtained a least-squares-fitted line with slope of 2.5 eV per valence. Rossignol et al.[20] estimated the error on the valence of ± 0.4. Their results are based on a correlation obtained from various standards. Haskel et al.[43] established two separate correlations, from vanadium oxides and from molecular standards, with an error on the valence of ± 0.25. When the local environment of vanadium is unknown, the edge position should be used as an indicator rather than an accurate method to determine the oxidation state. Although this interpretation method is easy to apply, it must be used with care.

*Pre-edge features*. The absorption edge itself is sometimes anticipated by pre-edge features. Pre-edge peaks are observed at approximately 5 eV (feature A, Figure 1.a*)*. In the present work, the pre-edge features have been analyzed following the procedure described previously to extract as much quantitative information as possible from the pre-edge features (Table 3). This pre-edge feature appears much less affected by changes in the medium- and long-range environment than the main edge region.

*Pre-edge peak intensity.* The pre-edge peak intensity is a clear fingerprint of the symmetry change and is used to evaluate qualitatively the alteration of the vanadium local symmetry. A very intense pre-edge peak is observed for the vanadinite with tetrahedral $V^{5+}$ and the pre-edge peak becomes very weak in the case of regular octahedral symmetry as for coulsonite (Figure 1, Table 3). But this parameter is not sufficient to evaluate vanadium oxidation state as it is the case for chromium for which pre-edge peak is very weak for octahedral $Cr^{3+}$ and very intense for tetravalent $Cr^{6+}$[44]. For vanadium compounds, each oxidation state ($V^{3+}$, $V^{4+}$ and $V^{5+}$) is associated to several symmetries ($O_h$, $P_y$ and $T_d$). The pre-edge peak intensities of standard compounds with the same oxidation state present large variations (Figure 3), as shown for $V^{5+}$ standard compounds with various symmetry: $O_h$, $P_y$ or $T_d$. However, Sutton et

al.[14] yielded that the plot of pre-edge peak intensity vs. oxidation state shows a well-defined trend (third order polynomial) in the case of glasses. They pointed out that the pre-edge peak intensity may be susceptible to changes due to symmetry variations; but they partially circumvented this complication by using standard compounds of similar composition as the samples. As for the edge energy position, the intensity of the pre-edge peak provides robust results on the oxidation state only when it involves standard compounds with similar chemical bonding. We can note that Wong et al.[10] interpreted further the pre-edge features and established that the sharpness (half width×height) of the pre-edge peak has been correlated with the spread of V-O distances. They showed that this parameter depends on the size and distortion of the molecular cage around the vanadium absorber.

*Pre-edge peak centroid position and total area.* Examination of pre-edge features of standard compounds with vanadium at different valence symmetry reveals that different trends of pre-edge position vs. pre-edge intensity can be observed (Figure 1). It suggests that both pre-edge peak energy and intensity might be exploited.

Wong et al.[10] showed that a decrease of the vanadium oxidation state in oxides causes a negative shift of the pre edge peak position. However generally, as for the intensity, the only pre-edge peak position does not provide reliable information on the oxidation state. Sutton et al.[14] yielded that the energy position of the pre-edge peak little evolves with the valence of vanadium in various glasses, and especially between valence 4 and 5.

The normalized pre-edge peaks and their deconvolutions into 1:1 pseudo-Voigt components are shown in Figure 1 for selected standard compounds. The total area (sum of each component area) and the centroid position (area-weighted average of the position in energy of each component) are reported in Table 3. Characteristics of each component (deconvoluted data) are also reported in table 3 (position and area). When vanadium is trivalent (coulsonite), the pre-edge peak can be fitted satisfactorily with two components, centered near 2.3-2.6 eV

and 4 eV, respectively (Table 3), and the average centroid of the pre-edge peak is near 3.7 eV. For $V^{4+}$ standard compounds, two components are also required to model pre-edge peaks, centered near 4 eV and 4.8-5.5 eV. But the centroid position depends on the vanadium symmetry. The centroid positions of $V^{4+}$ with $O_h$ and $P_y$ symmetry are separated by ~1 eV. For $V^{5+}$ standard compounds, all spectra must be fitted with three components. $V^{5+}$ standard compounds with different symmetry ($O_h$, $P_y$ and $T_d$) show variations on the position of each component, on its area and intensity. The total pre-edge area and intensity decrease from the most non-centrosymmetric geometry ($T_d$) to the octahedral geometry (Table 3). Sutton et al.[14] proposed an interpretation of the pre-edge peak structure for glasses by using the Z+1 model and by considering spin couple effects[45]. Their predictions indicate that, for glasses, three peaks are predicted for both $V^{3+}$ and $V^{4+}$ and two peaks are predicted for $V^{5+}$. These predictions are not consistent with the observed XANES for the chosen standard compounds which are well crystallized. Two peaks are sufficient to fit pre-edge peaks of $V^{3+}$ and $V^{4+}$ and a third peak has to be added to fit satisfactorily the pre-edge peak of $V^{5+}$ standard compounds.

Examination of the pre-edge parameters for all standard compounds (Table 3) suggests that the best approach to evaluate both vanadium oxidation state and symmetry consists of considering the pre-edge peak area (or intensity) as well as its centroid energy position. Noticeable changes occur in both energy position and total area (or intensity) of the pre-edge peak as a function of vanadium oxidation state and symmetry. Figure 4 shows that the data from the standard compounds lays in very distinct fields and it allows a rigorous discrimination of the oxidation state and symmetry of vanadium in an unknown sample. The pre-edge peak centroid position is exploited because it is more relevant than its absolute position (Table 3). The centroid position depends on the shape of the pre-edge peak and allows a better discrimination of the oxidation state and symmetry than the absolute pre-edge position. Nevertheless it is noteworthy that $V^{4+}$ and $V^{5+}$ compounds in an octahedral

environment ($V_2O_4$ and pascoite respectively) are not well distinguished in Figure 4. But the compound $V_2O_4$ shows a wide pre-edge peak and the stability of this compound could be discussed. The shape of this pre-edge peak could suggest a partial oxidation of initial $V^{4+}$ to $V^{5+}$ (indeed $V^{5+}$ is the most stable form in an oxidized environment), which could explain that these compounds are not well-separated. These results should be considered with caution.

Pre-edge peak areas are normalized according value 1 for vanadinite area. Pre-edge peak characteristics (area and centroid position) from spectra measured on different beamline present then only slight variations (Figure 4), slighter than changes which occur with oxidation state and symmetry variations.

*Effects of the mixture of vanadium oxidation state (multivalency) and symmetry on the pre-edge features.* To examine the effect of mixed vanadium oxidation state and/or symmetry, we collected V K-edge XANES spectrum for a mixture of standard compounds (cavansite and vanadinite) containing square pyramidal $V^{4+}$ and tetrahedral $V^{5+}$. The mixture was prepared on a molar basis with respect to only V atoms (70:30 mixture (in mol% V) of $P_y$ $V^{4+}$ and $T_d$ $V^{5+}$). This was done to simulate the variation of the pre-edge with variation of oxidation state and/or structural site. We compared the measured pre-edge spectrum of this experimental mixture with those derived from calculated linear combinations of the normalized XANES spectra of the respective end-members. The calculated pre-edge spectrum for the mixture 70:30 (in mol% V) of cavansite/vanadinite compares well with that measured experimentally (Figure 5), suggesting that the calculated pre-edges are representative of the experimental ones. The centroid energy and the area of the calculated pre-edge peaks are reported in Figure 4 as open triangles. It can be clearly seen that the trends reported in Figure 4 are markedly non-linear, as previously noted by Wilke et al.[20] and O'Day et al. [46] for Fe K-edge. These authors explained that the most non-linear variations in both centroid and intensity were observed when both, the oxidation state and the symmetry of Fe vary simultaneous.

Such a simulation might not be absolutely exact because of non-linear effects. XANES fits using linear combinations do not account sufficiently for non-linear absorption in mixtures when the end-members components have very different mass absorptions (different densities and absorption characteristics). O'Day et al.[46] have precisely studied iron speciation in natural mixtures; and they have shown that the relative proportions of each component of the total spectrum depend on the local bonding environment(s) around the element of interest, on the type and number of components in the mixture, and on the composition of the matrix. They noted that the observed differences between true and apparent fractions depend on the total fluorescence yield of the Fe in the compound, which is proportional to the mass fraction of Fe in the compounds, and on matrix absorption and fluorescence. So fluorescence intensities of complex mixtures can be influenced significantly by sample and matrix absorption that does not vary in a simple linear fashion as a function of concentration. This study suggests that calibration curves (open triangles in Figure 4) should be constructed on a case-by-case basis if component fractions of complex mixtures have to be determined quantitatively from XANES fits and it points out the importance of a high-quality, experimentally consistent with reference compounds library. In our study, the good agreement between true and apparent fractions may be due to a low matrix effects: Indeed, the linear combinations were calculated with spectra of reference compounds diluted in BN for transmission mode. The BN dilution certainly mitigates the matrix effects.

*A case study: Vanadium oxidation state and symmetry within altered steel slag.* Analysis of the pre-edge features of standard compounds showed that it is possible to derive information on the vanadium speciation (oxidation state and symmetry) from the centroid position and the total area of the pre-edge peak. When studying vanadium speciation in unknown sample as steel slag, variations in the symmetry and in the oxidation state can be expected due to the different altered areas. This makes the analysis of the pre-edge much more challenging. A

very high signal-to-noise ratio, the best experimental resolution possible and a careful pre-edge peak examination with the appropriate interpretative methods are required.

The oxidation state and symmetry of vanadium in leached steel slag were determined using the method presented previously based on pre-edge analysis (Figure 4) and correlations between centroid position and normalized area. The altered steel slag is a heterogeneous matrix at the micrometer scale, in term of vanadium valence and symmetry distribution. Bulk-XANES measurements are then inadequate to assess accurately the variation of the oxidation state and symmetry. We have recorded micro-XANES spectra to elucidate the micro-distribution of vanadium in steel slag from the unaltered to the altered layer. Several regions of interests (ROI) were selected to record micro-XANES spectra with the focused beam (Figures 6 and 7). Because of a high vanadium release during laboratory-scale leaching tests[27], the oxidation of vanadium was suspected. Moreover since $V^{5+}$ exhibits some toxicity[47], it is crucial to evaluate the oxidation state of vanadium within altered steel slag in terms of environmental impacts when steel slag are reused as an aggregate in road constructions. The results (Figure 8) show that vanadium is mainly present in unaltered region as octahedral $V^{3+}$ (ROI 4 to 6). A significant increase of the pre-edge peak area is observed as well as a slight positive shift of its centroid position for ROI#1, 2 and 9. It reflects the loss of symmetry of the vanadium site and its oxidation during leaching. Vanadium is present in altered region in the pentavalent form with tetrahedral symmetry. Then Figure 8 shows that vanadium is present in little altered region (ROI 3, 7 and 8) as a mixture of various oxidation state and symmetry but does not allow a rigorous discrimination of the nature of the mixture. However, the correspondence with the mixing curve coulsonite/vanadinite suggests that vanadium is present as a mixture of octahedral $V^{3+}$ and tetrahedral $V^{5+}$ (around 50:50 mixture), showing the complexity of vanadium oxidation state distribution in leached steel slag. But the calibration curve (open triangles in Figure 4) is then not well-adapted because of matrix variation

between XANES spectra of standard compounds and μ-XANES spectra collected in fluorescence mode[46]. So this observation cannot be quantitatively confirmed.

Micro-XANES results (Figure 8) shows the distribution of vanadium forms at the sub micron level in altered steel slag and their evolution during leaching. These results suggest that the vanadium speciation is different in altered or unaltered region. They provide essential information to explain vanadium release and to identify the mechanisms associated. We have chosen various standard compounds in the type of coordinating atom (oxides, minerals). The choice of standard compounds should be always done with care, and standard compounds with similar chemical bonding are preferred. However, the nature of standard compounds appears less crucial with this selected interpretation method. This method is well adapted to the assessment of vanadium speciation in a heterogeneous unknown sample, such as steel slag, even with standard compounds with different chemical bonding.

**Conclusion**

The pre-edge peak is the most useful feature in the XANES spectra to determine both the oxidation state and symmetry of vanadium present in an unknown heterogeneous sample, such as leached steel slag. We have seen that it is possible to derive information on vanadium speciation from the pre-edge peak centroid position if the influence of the vanadium symmetry (through the pre-edge peak area) is taken into account. The pre-edge analysis procedure presented is laborious but provides more accurate and reliable data than others interpretation methods based on the absorption edge energy position and/or on the pre-edge peak intensity. The selected procedure was previously developed by Wilke et al. for Fe K-edge[20] and we demonstrated in this paper that it is also well adapted for V K-edge.

Acknowledgement

This work was supported by ADEME (the French Agency for Environment and Energy Management) and INERIS (the French Institute of Industrial Environment and Risks). LCPC is acknowledged for providing BOF steel slag samples.

## Reference section

(1) Peacock, C. L.; Sherman, D. M. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68*, 1723.

(2) Wanty, R. B.; Goldhaber, M. B. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1992**, *56*, 1471.

(3) Schindler, M.; Hawthorne, F. C.; Baur, W. H. *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 1248.

(4) Evans, H. T. Vanadium. In *Handbook of Geochemistry*; Springer-Verlag, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1969; Vol. Vol.II/1, sec.23, part A.

(5) Schindler, M.; Hawthorne, F. C. *The Canadian Mineralogist* **2000**, *38*, 1443.

(6) Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S. *Acta Crystallographica* **1999**, *B55*, 627.

(7) Giuli, G.; Paris, E.; Mungall, J.; Romano, C.; Dingwell, D. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 1640.

(8) Brown, G. E. J.; Calas, G.; Waychunas, G. A.; Petiau, J. X-ray absorption spectroscopy: applications in mineralogy and geochemistry. In *Reviews in Mineralogy. Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*; Hawthorne, F. C., Ed.; Mineralogical Society of America: Chelsea, 1988; Vol. 18; pp 431.

(9) Bianconi, A. EXAFS and Near Edge Structure; A. Bianconi, L. I. S. S., Ed.; Springer: Berlin, 1983; pp 118.

(10) Wong, J.; Lytle, F. W.; Messmer, R. P.; Maylotte, D. H. *Physical Review B* **1984**, *30*, 5596.

(11) Rehr, J. J.; Albers, R. C. *Reviews Of Modern Physics* **2000**, *72*, 621.

(12) Roe, A. L.; Schneider, D. J.; Mayer, R. J.; Pyrz, J. W.; Widom, J.; Que, L. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 1676.

(13) Glatzel, P.; Yano, J.; Bergmann, U.; Visser, H.; Robblee, J. H.; Gu, W.; de Groot, F. M. F.; Cramer, S. P.; Yachandra, V. K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, *66*, 2163.

(14) Sutton, S. R.; Karner, J.; Papike, J.; Delaney, J. S.; Shearer, C.; Newville, M.; Eng, P.; Rivers, M.; Dyar, M. D. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 2333.

(15) Peterson, M. L.; Brown, G. E. J.; Parks, G. A. *Proc.Mater.Res.Soc.Spring Mtg. San Francisco* **1996**, 75.

(16) Farges, F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *204*, 53.

(17) Farges, F.; Brown, G. E. J.; Rehr, J. J. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, *60*, 3023.

(18) Farges, F.; Lefrère, Y.; Rossano, S.; Berthereau, A.; Calas, G.; Brown, G. E. J. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *344*, 176.

(19) Passerini, S.; H. Smyrl, W.; Berrettoni, M.; Tossici, R.; Rosolen, M.; Marassi, R.; Decker, F. *Solid State Ionics* **1996**, *90*, 5.

(20) Wilke, M.; Farges, F.; Petit, P. E.; Brown, G. E. J.; Martin, F. *American Mineralogist* **2001**, *86*, 714.

(21) Wilke, M.; Partzsch, G. M.; Bernhardt, R.; Lattard, D. *Chemical Geology* **2004**, *213*, 71.

(22) Petit, P.-E.; Farges, F.; Wilke, M.; Solé, V. A. *Journal of Synchrotron Radiation* **2001**, *8*, 952.

(23) Geiseler, J. *Waste Management* **1996**, *16*, 59.

(24) Presslinger, H.; Antlinger, K.; Klepp, K. O.; Hiebler, H. *Steel Research* **1997**, *68(12)*, 520.

(25) Maxl, E.; Hiebler, H.; Presslinger, H.; Antlinger, K. *ISIJ International* **1993**, *33(1)*, 88.

(26) Proctor, D. M.; Fehling, K. A.; Shay, E. C.; Wittenborn, J. L.; Avent, C.; Bigham, R. D.; Connolly, M.; Lee, B.; Shepker, T. O.; Zak, M. A. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 1576.

(27) Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Olivi, L.; Hazemann, J. L.; Proux, O.; Domas, J.; Bottero, J. Y. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *B139*, 537.

(28) Wehrli, B.; Stumm, W. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1988**, *53*, 69.

(29) Moudilou, E.; Bellotto, M.; Defosse, C.; Serclerat, I.; Baillif, P.; Touray, J. C. *Waste Management* **2002**, *22*, 153.

(30) Proux, O.; Biquard, X.; Lahera, E.; Menthonnex, J. J.; Prat, A.; Ulrich, O.; Soldo, Y.; Trévisson, P.; Kapoujyan, G.; Perroux, G.; Taunier, P.; Grand, D.; Jeantet, P.; Deleglise, M.; Roux, J. P.; Hazemann, J. L. *Physica Scripta* **2005**, *115*, 970.

(31) Proux, O.; Nassif, V.; Prat, A.; Ulrich, O.; Lahera, E.; Biquard, X.; Menthonnex, J. J.; Hazemann, J. L. *Journal of Synchrotron Radiation* **2006**, *13*, 59.

(32) Susini, J.; Salome, M.; Fayard, B.; Ortega, R.; Kaulich, B. *Surface Review and Letters* **2002**, *9*, 203.

(33) Bearden, J. A.; Burr, A. F. *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39*, 125.

(34) Galoisy, L.; Calas, G.; Arrio, M. A. *Chemical Geology* **2001**, *174*, 307.

(35) Farges, F. *Physical Review B* **2005**, *71*, 155109 1.

(36) Poumellec, B.; Marucco, J. F.; Touzelin, B. *Physical Review B* **1987**, *35*, 2284.

(37) Mysen, B. O.; Virgo, D.; Scarfe, C. M.; Cronin, D. J. *American Mineralogist* **1985**, *70*, 487.

(38) Keski Rahkonen, O.; Krause, M. O. *At. Data Nucl. Data Tables 14* **1974**, *139*.

(39) Liu, R. S.; Cheng, Y. C.; Gundakaram, R.; Jang, L. Y. *Materials Research Bulletin* **2001**, *36*, 1471.

(40) Mansour, A. N.; Smith, P. H.; Baker, W. M.; Balasubramanian, M.; McBreen, J. *Electrochimica Acta* **2002**, *47*, 3151.

(41) McKeown, D. A.; Muller, I. S.; Matlack, K. S.; Pegg, I. L. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, *298*, 160.

(42) Rossignol, C.; Ouvrard, G. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 491.

(43) Haskel, D.; Islam, Z.; Lang, J.; Kmety, C.; Srajer, G. *Physical Review B* **2004**, *70*, 054422.

(44) Peterson, M. L.; Brown, G. E. J.; Parks, G. A.; Stein, C. L. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61*, 3399.

(45) Westre, T. E.; Kennepohl, P.; DeWitt, J. G.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Solomon, E. I. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6297.

(46) O'Day, P. A.; Rivera Jr., N.; Root, R.; Carroll, S. A. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 572.

(47) Mukherjee, B.; Patra, B.; Mahapatra, S.; Banerjee, P.; Tiwari, A.; Chatterjee, M. *Toxicology Letters* **2004**, *150*, 135.

(48) Izumi, Y.; Kiyotaki, F.; Yagi, N.; Vlaicu, A.-M.; Nisawa, A.; Fukushima, S.; Yoshitake, I.; Iwasawa, Y. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 14884.

(49) Takemoto, K.; Ueki, T.; Fayard, B.; Yamamoto, A.; Salomé, M.; Scippa, S.; Susini, J.; Uyama, T.; Michibata, H.; Kihara, H. *Journal de Physique IV* **2003**, *104*.

(50) Asbrink, S. *Journal of Applied Crystallography* **1986**, *19*, 331.

(51) Kusthardt, U.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Hahn, R.; Yilter, H. *FEBS Letters* **1993**, *329*, 5.

(52) Denis, S.; Baudrin, E.; Orsini, F.; Ouvrard, G.; Touboul, M.; Tarascon, J.-M. *Journal of Power Sources* **1999**, *81-82*, 79.

(53) Nabavi, M.; Taulelle, F.; Sanchez, C.; Verdaguer, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1990**, *51*, 1375.

(54) Zhang, Q.; Yang, W.; Wang, X.; Wang, Y.; Shishido, T.; Takehira, K. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77*, 223.

(55) Yang, Y.; Lim, S.; Wang, C.; Harding, D.; Haller, G. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *67*, 245.

(56) Laruelle, S.; Poizot, P.; Baudrin, E.; Briois, V.; Touboul, M.; Tarascon, J.-M. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 251.

(57) Rose, J.; Benard, A.; Susini, J.; Borschneck, D.; Hazemann, J. L.; Cheylan, P.; Vichot, A.; Bottero, J. Y. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 4864.

(58) Jackson, W. E.; Farges, F.; Yeager, M.; Mabrouk, P. A.; Rossano, S.; Waychunas, G. A.; Solomon, E. I.; Brown, G. E. J. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2005**, *69*, 4315.

(59) Chichagov, A. V. *Kristallographiya* **1990**, *35(3)*, 610.

(60) Evans, H. T. *American Mineralogist* **1973**, *58*, 412.

(61) Hughes, J. M.; Schindler, M.; Francis, C. A. *to be submitted* **2005**.

(62) Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 5031.

(63) Dai, Y.; Hugnes, J. *Canadian Mineralogist* **1989**, *27*, 189.

## Tables

Table 1. Interpretation methods of XANES features

| Interpretation method | Oxidation state | Symmetry | Element | Material and References |
|---|---|---|---|---|
| Absorption edge position | × | | V | $LiNiVO_4$[42], borosilicate waste glasses[41], vanadium oxides[10], V+$TiO_2$ hybrid samples[48], $V_2O_5$ aerogel cathodes[40], V tetracyanoethylene[43], $LiNiVO_4$[39], blood cells of ascidians[49], $V_2TiO_5$[50], V-containing bromoperoxidase[51], vanadates[52], (Ti, V)$O_2$ rutile solid solutions[36] |
| Pre-edge peak intensity | | × | V | Borosilicate waste glasses[41], vanadium-oxygen compounds[53], $Li_xV_2O_5$ xerogels[19], mesoporous silica MCM-41[54], V+$TiO_2$ hybrid samples[48], $V_2O_5$ aerogel cathodes[40], V tetracyanoethylene[43], $LiNiVO_4$[39], V- mesoporous molecular sieves[55], $V_2TiO_5$[50], V-containing bromoperoxidase[51], vanadates[52], $CoV_2O_6$/Li battery[56] |
| | × | × | V | Natural basaltic glasses[14] |
| | × | × | $Cr^{3+}/Cr^{6+}$ | Environmental samples[44], Portland Cement[57] |
| Normalized pre-edge peak height vs. its absolute position | × | × | V | Silicate glasses[7] |
| | | × | $Ti^{4+}$ | Silicate glasses and melts[17], crystalline and glassy fresnoites ($Ba_2TiOSi_2O_7$)[16] |
| Normalized pre-edge peak area vs. its centroid position | × | × | $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ | Minerals with variable $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ratio[20], natural Fe minerals[22], ferrosilicate glasses[18,58] |
| | × | × | Mn | Oxides and silicates, natural or synthetic containing Mn[35] |

Table 2: Local structure information of the V crystallographic sites for standard compounds

| Compounds | Formal valence | Bond type | No. bonds | Symmetry | Bond distance (Å) | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|
| V metal | 0 | V-V | 8 | | 2.622 | Wong et al., 1984[10] |
| coulsonite $FeV_2O_4$ | 3 | V-O | 6 | $O_h$ | 1.9782 | Chicagov, 1990[59] |
| $V_2O_4$ | 4 | V-O | 6 | $O_h$ | 1.76, 1.86, 1.87, 2.01, 2.03, 2.05 | Wong et al., 1984[10] |
| cavansite $Ca(VO)(Si_4O_{10}).4H_2O$ | 4 | V-O | 5 | $P_y$ | 1.6, 1.98×4 | Evans et al., 1973[60] |
| pascoite $Ca_3(V_{10}O_{28}).17H_2O$ | 5 | V-O | 6 | $O_h$ | from 1.598 to 2.312 | Hughes et al., 2005[61] |
| $V_2O_5$ | 5 | V-O | 5 | $P_y$ | 1.585, 1.780, 1.878, 1.878, 2.021 | Wong et al., 1984[10] |
| $Na_3VO_4$ | 5 | V-O | 4 | $T_d$ | 1.677, 1.696×3 | Hardcastle et al.,1991[62] |
| vanadinite $Pb_5(VO_4)_3Cl$ | 5 | V-O | 4 | $T_d$ | 1.7 | Dai et al., 1989[63] |

** $O_h$: octahedral, $T_d$ : tetrahedral, $P_y$ : square pyramidal*

Table 3. Pre-edge characteristics for V standard compounds (XANES).

| Compounds | Monochromator crystals | Pre-edge peak* | | | | | | Main edge |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Normalized intensity | Absolute position (eV) | Component position (eV) | Area | Total area | Centroïd (eV) | $E_{1/2}$ (eV) |
| coulsonite | Si-(111) | 0.06 | 3.7 | 2.3 | 0.04 | 0.21 | 3.7 | 12.9 |
| | | | | 4.0 | 0.17 | | | |
| | Si-(220) | 0.07 | 3.9 | 2.6 | 0.06 | 0.21 | 3.7 | 12.8 |
| | | | | 4.1 | 0.15 | | | |
| $V_2O_4$ | Si-(220) | 0.31 | 4.4 | 4.1 | 0.20 | 1.44 | 5.1 | 13.12 |
| | | | | 5.3 | 1.24 | | | |
| cavansite | Si-(220) | 0.66 | 3.9 | 3.9 | 1.12 | 1.46 | 4.1 | 13.6 |
| | | | | 4.8 | 0.34 | | | |
| pascoite | Si-(111) | 0.48 | 5.3 | 3.3 | 0.14 | 1.23 | 5.3 | 15.4 |
| | | | | 5.2 | 0.86 | | | |
| | | | | 6.9 | 0.23 | | | |
| | Si-(220) | 0.56 | 5.1 | 3.2 | 0.14 | 1.34 | 5.2 | 15.1 |
| | | | | 5.1 | 0.97 | | | |
| | | | | 7.0 | 0.23 | | | |
| $V_2O_5$ | Si-(111) | 0.59 | 5.4 | 3.0 | 0.10 | 1.94 | 5.9 | 15.6 |
| | | | | 5.4 | 0.94 | | | |
| | | | | 6.8 | 0.90 | | | |
| | Si-(220) | 0.78 | 5.3 | 2.8 | 0.07 | 2.15 | 5.8 | 15.3 |
| | | | | 5.3 | 1.25 | | | |
| | | | | 6.7 | 0.83 | | | |
| $Na_3VO_4$ | Si-(220) | 1.15 | 4.8 | 3.2 | 0.46 | 2.71 | 4.8 | 15.0 |
| | | | | 4.8 | 1.85 | | | |
| | | | | 6.8 | 0.40 | | | |
| vanadinite | Si-(111) | 0.92 | 4.6 | 4.5 | 1.82 | 2.41 | 5.0 | 16.1 |
| | | | | 6.0 | 0.39 | | | |
| | | | | 8.0 | 0.20 | | | |
| | Si-(220) | 1.16 | 4.4 | 4.4 | 2.12 | 2.55 | 4.8 | 16.3 |
| | | | | 6.0 | 0.24 | | | |
| | | | | 8.1 | 0.19 | | | |

**Normalized and fitted according to the procedure described previously. The errors of the energy position are of the order of ± 0.05 eV.*

Table 4. Normalized pre-edge characteristics for V standard compounds according value 1 for vanadinite characteristics (method called "normalization step #2").

| Sample | Normalized intensity* | | Normalized area* | |
|---|---|---|---|---|
| | Si-(111) | Si-(220) | Si-(111) | Si-(220) |
| vanadinite | 1 | 1 | 1 | 1 |
| coulsonite | 0.05 | 0.06 | 0.09 | 0.08 |
| pascoite | 0.52 | 0.48 | 0.51 | 0.52 |
| $V_2O_5$ | 0.64 | 0.67 | 0.80 | 0.84 |
| $V_2O_4$ | | 0.27 | | 0.56 |
| cavansite | | 0.57 | | 0.57 |
| $Na_3VO_4$ | | 0.99 | | 1.06 |

**Data from table 3 normalized according value 1 for vanadinite information (intensity and total area).*

Table 5. Pre-edge information of the steel slag (micro-XANES on beamline ID21 at ESRF)

| Sample | Pre-edge peak* | | | | Main edge | Oxidation state and symmetry** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Centroïd (eV) | Absolute position (eV) | Normalized intensity | Total area | $E_{1/2}$ (eV) | |
| ROI 1 | 4.8 | 4.8 | 1.03 | 2.17 | 16.5 | $5^+$ $T_d$ |
| ROI 2 | 4.7 | 4.7 | 0.94 | 1.92 | 15.9 | most of $5^+$ $T_d$ |
| ROI 3 | 4.5 | 4.8 | 0.44 | 0.96 | 14.9 | $3^+$ $O_h$ + $5^+$ $T_d$ |
| ROI 4 | 4.1 | 4.4 | 0.33 | 0.52 | 13.3 | most of $3^+$ $O_h$ |
| ROI 5 | 4.3 | 4.5 | 0.26 | 0.56 | 13.4 | most of $3^+$ $O_h$ |
| ROI 6 | 4.0 | 4.6 | 0.11 | 0.30 | 13.2 | $3^+$ $O_h$ |
| ROI 7 | 4.3 | 4.5 | 0.49 | 1.10 | 15.0 | $3^+$ $O_h$ + $5^+$ $T_d$ |
| ROI 8 | 4.6 | 4.5 | 0.57 | 1.16 | 15.8 | $3^+$ $O_h$ + $5^+$ $T_d$ |
| ROI 9 | 4.7 | 4.8 | 1.24 | 2.24 | 16.7 | $5^+$ $T_d$ |

**Normalized and fitted according to the procedure described previously ("normalization step#2" not applied).*

***From XANES determination (see Figure 8), octahedral ($O_h$) and tetrahedral ($T_d$) coordination geometry. The errors of the energy position are of the order of ± 0.05 eV.*

## Figures

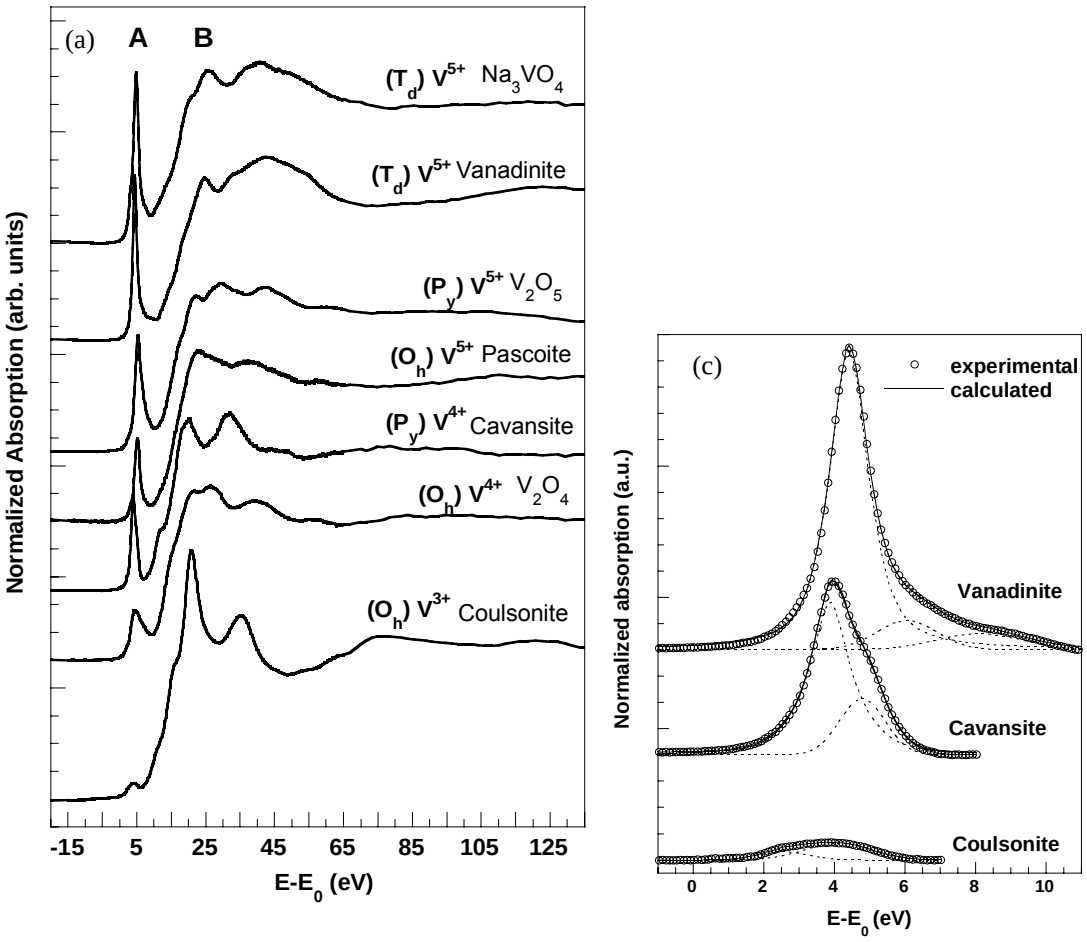



Figure 1. (a) Experimental V K-edge XANES spectra of standard compounds with V in different oxidation state (i) and symmetry (s): (s)$V^{i+}$ (recorded on beamline FAME, CRG-ESRF). (b) The pre-edge background was modeled with an interpolation function (baseline) using data a few eV before and after the pre-edge. (c) Selected normalized pre-edge peak of standard compounds and the best model calculated with 1 to 3 contributions.

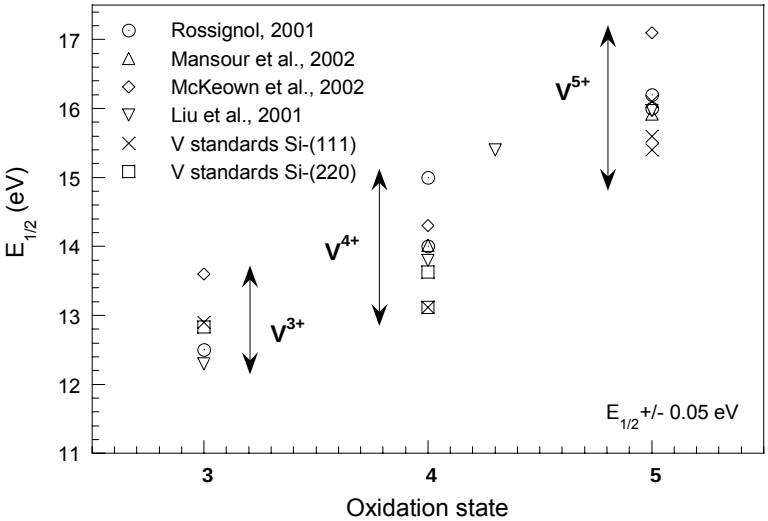



Figure 2. Edge energy $E_{1/2}$ (measured half way up the normalized-edge step) vs oxidation state for standards compounds recorded at Elettra with a Si-(111) double crystal monochromator (×) and at ESRF on beamline CRG-FAME with a Si-(220) double crystal monochromator (□). Also are shown data from Rossignol et al.[42] ($V^{3+}{}_2O_3$, $V^{4+}OSO_4$, $V^{4+}O_2$, $NH_4V^{5+}O_3$, $V^{5+}{}_2O_5$), Mansour et al.[40]($V^{4+}O_2$, $V^{5+}{}_2O_5$), Liu et al.[39]($V^{3+}{}_2O_3$, $V^{4+}O_2$,$V^{4.3+}{}_6O_{13}$, $V^{5+}{}_2O_5$) and McKeown et al.[41](roscoelite $V^{3+}$, cavansite $V^{4+}$, vanadinite $V^{5+}$).

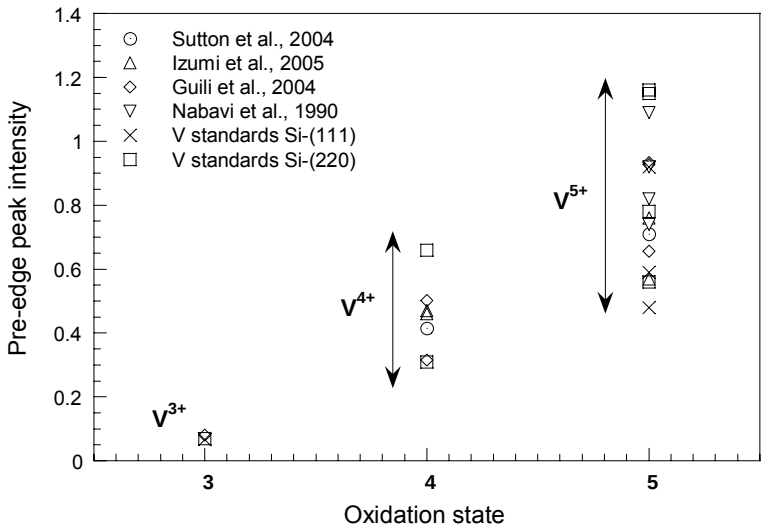



Figure 3: Pre-edge peak intensity (maximum intensity of the net pre-edge peak) vs. oxidation state for standard compounds recorded at Elettra with a Si-(111) double crystal monochromator (×) and at ESRF on beamline CRG-FAME with a Si-(220) double crystal monochromator (□). Also shown are data from Sutton et al.[14]($V_2O_4$, $V_2O_5$); Izumi et al.[48] ($Cr[T_d]V^{5+}O_4$, $V_2O_5$, $[P_y]V^{4+}OSO_4.3H_2O$, $V_2O_4$); Giuli et al.[7](vanadinite, descloizite $V^{5+}O_4$, $V_2O_5$, cavansite, $V_2O_4$ and $[O_h]V^{3+}$-magnetite) and Nabavi et al.[53]($V_2O_5$, vanadinite, $CrVO_4$, $NH_4[T_d]V^{5+}O_3$) (measurements performed with a Si-(111) double crystal monochromator).

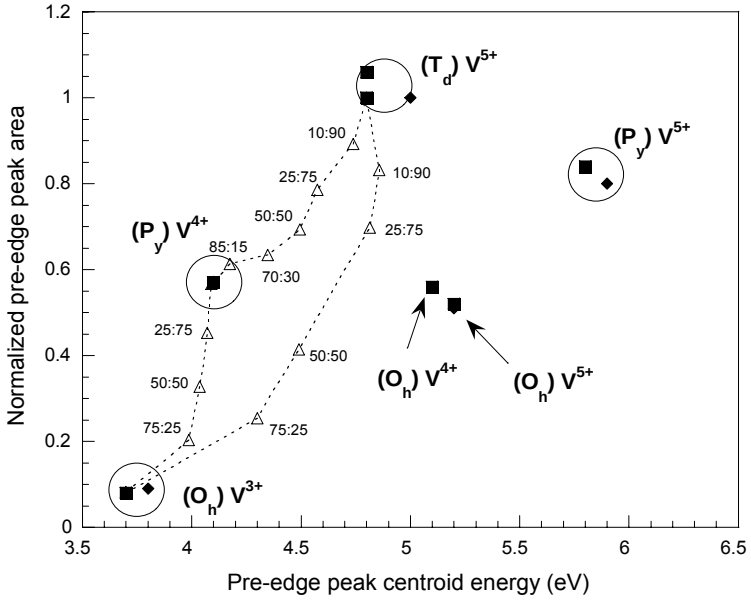



Figure 4. Total pre-edge peak area (normalized according value 1 to vanadinite) vs. pre-edge peak centroïd position. Black symbols refer to the standard compounds (◘) recorded on beamline CRG-FAME and (♦) recorded at Elettra). The errors of the pre-edge centroïd position are of the order of ±0.05 eV. Open triangles refer to modeled mixtures of [Oh]$V^{3+}$+[Py]$V^{4+}$, [Py]$V^{4+}$+[td]$V^{5+}$ and [Oh]$V^{3+}$+[Td]$V^{5+}$, calculated for different mol% step.

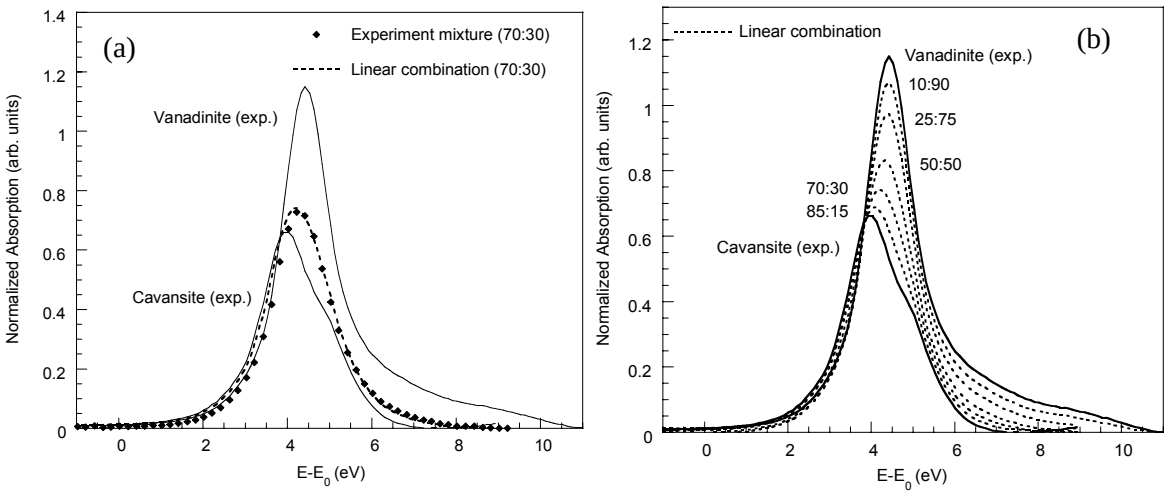



Figure 5. (a) Normalized pre-edge peak of the 70:30 experimental mixture of cavansite plus vanadinite compared to the normalized pre-edge peak derived from calculated linear combination (70:30) of the normalized XANES spectra of the respective end-members (all mixtures are in terms of mol %V). (b) Normalized pre-edge peaks derived from various calculated linear combinations of the normalized XANES spectra of cavansite and vanadinite.

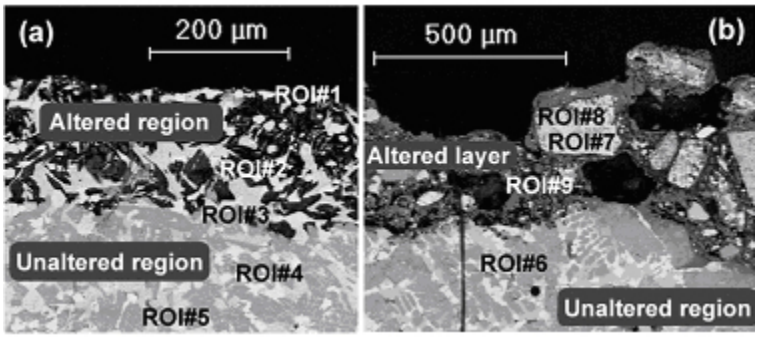



Figure 6. SEM-BSE micrographs of polished steel slag grains embedded in epoxy resin and previously leached at a laboratory scale (a) and in lysimeter (b). Regions of Interest (ROI) selected to record micro-XANES spectra with the focused X-ray beam are indicated (ROI#1 to ROI#9). ROI#4 to 6 are in the unaltered region, ROI#1, 2 and 9 are in the altered region and ROI#3, 7 and 8 are in little altered regions.

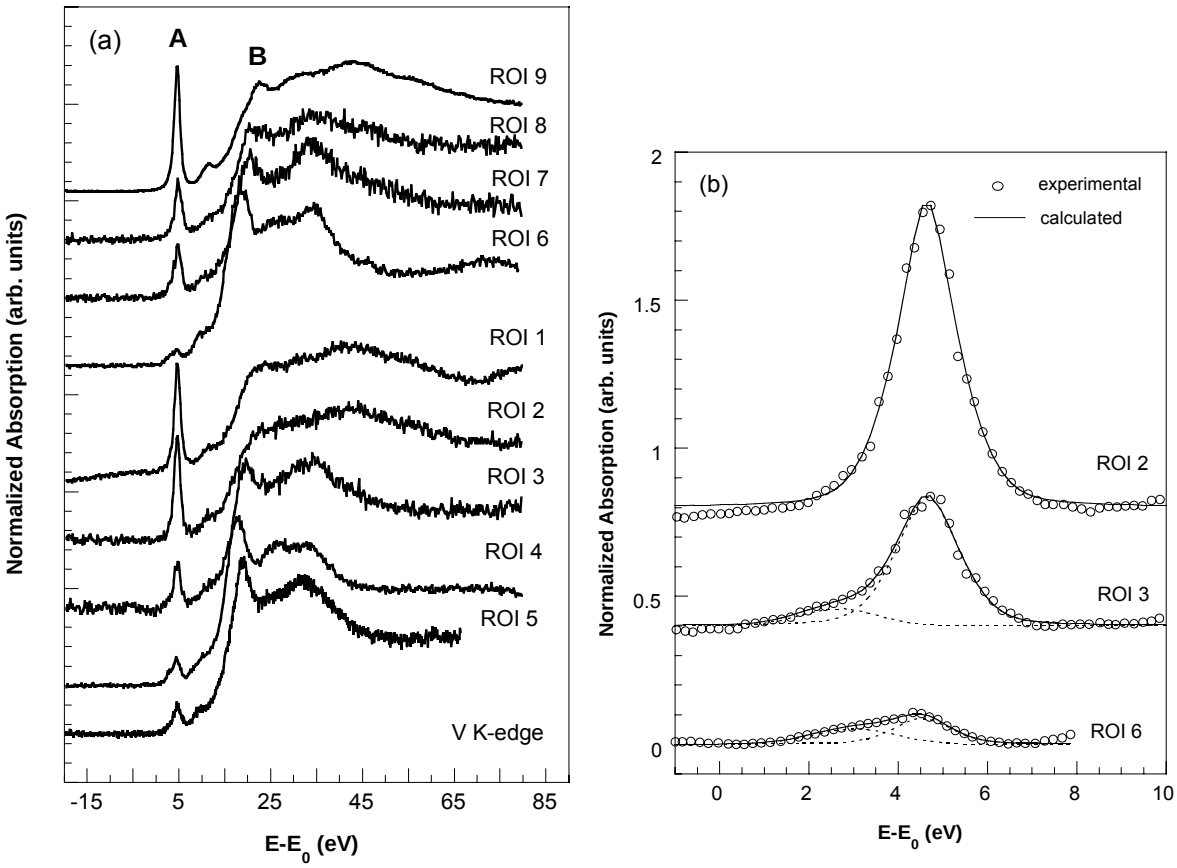



Figure 7. (a) Experimental V K-edge micro-XANES spectra of steel slag (ROI1 to 9). (b) Selected normalized pre-edge peak and the best model calculated with 1 to 2 contributions.

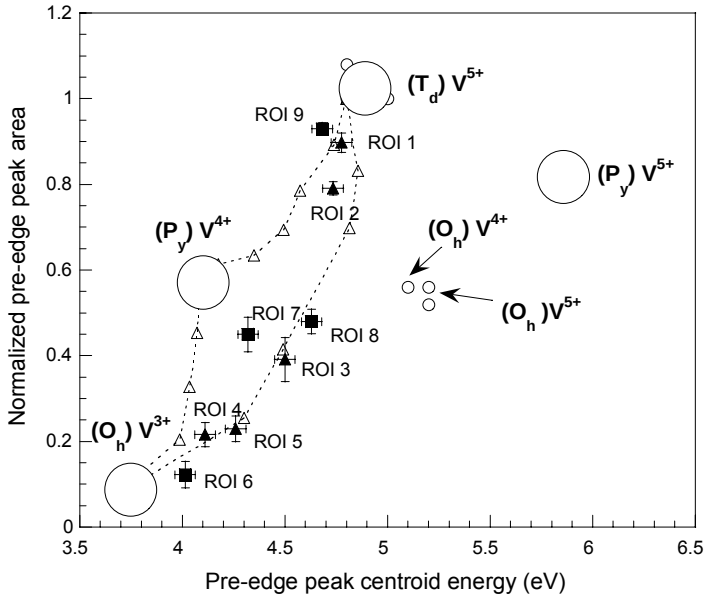



Figure 8. Total pre-edge peak area vs pre-edge peak centroïd position. White circles refer to the standard compounds and black symbols to micro-XANES measurements in leached steel slag (in CTG Leachcrete (▫) or in lysimeter (▫)).The errors of the pre-edge centroïd position are of the order of ±0.05 eV. The major error source on the pre-edge peak area comes from the background modeling (baseline) and the normalization procedure. Open triangles refer to modeled mixture with several vanadium oxidation states (multivalency) and symmetries, calculated for different mol% step (see Figure 4).

# Evolution of Chromium Speciation within Steel Slag during Leaching Experiment: a Bulk and Micro X-Ray Spectroscopic Study

*Perrine Chaurand*[1], Jerome Rose[1], Olivier Proux[2], Murielle Salome[3], D. Borschneck[1], Jean-Henry Ferrasse[4], Jean-Louis Hazemann[5], Jean Susini[3], Denis François[6], Jérémie Domas[7] and Jean-Yves Bottero[1]*

[1]CEREGE, UMR 6635 CNRS Université Paul Cézanne IFR PMSE 112, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence Cedex 4, France, [2]Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR CNRS / Université Joseph Fourier, 1381 rue de la Piscine, Domaine Universitaire, F-38400 Saint-Martin-D'Hères, France, [3]European Synchrotron Radiation Facility, BP220, F-38043 Grenoble, Cedex, France, [4]MSNM-GP UMR 6181 CNRS Université Paul Cézanne, Europôle Méditerranéen de l'Arbois Pavillon Laënnec, BP 80, 13545 Aix en Provence Cedex 4, France , [5]Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 25 avenue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble cedex 9, France, [6]Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Centre de Nantes, BP 4129, 44341 Bouguenais Cedex, France, [7]INERIS, Domaine du petit Arbois, Bâtiment Laënnec, BP33, 13545 Aix en Provence, France.

*corresponding author phone: +33 4429715443; fax: +33 442971559; e-mail: chaurand@cerege.fr.

**Abstract**

Leaching tests at two different scales (at laboratory under controlled conditions and in lysimeter under atmospheric conditions) have shown that the release of chromium (Cr) from Basic Oxygen Furnace steel slag (BOF slag) alteration is very low, indicating a strong retention of Cr in this waste. The speciation of Cr present as traces (2400 $mg.kg^{-}1$) in unaltered and altered BOF slag was studied by coupling several solids characterization techniques, for bulk analysis to micro-analysis, in order to identify the mechanisms which control Cr mobility in the solid matrix. The crystalchemistry analyses of both altered samples indicate that Cr remains at a constant trivalent state, the less toxic and less mobile form, even during leaching. Two Cr-bearing phases have been identified. Initially within unaltered BOF slag, a part of Cr(III) ions structurally replace the Fe(III) octahedral ions in a dicalcium aluminoferrite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$) and the other part is associated with a solid solution (Fe, Mn, Mg)O, close to wustite. The same Cr speciation was observed within the altered regions. However thanks to micro-analysis we have detected high Cr rich regions in the altered layers constituted by a spinel-type phase. The solubility of Cr(III) seems to be partially controlled by this stable phase resulting from (Fe, Mn, Mg)O alteration.

**Keywords:** waste management, release/retention mechanisms, micro-XRF, SIMPLISMA, XAS, micro-XANES.

## Introduction

The generation of residues in steel plants is inherent to the process. The Basic Oxygen Furnace (BOF) steel slag is obtained during the transformation process of pig iron to steel in Linz-Donawitz converters (1) and is attractive as a construction material due to its good technical properties, comparable to natural aggregates (2). This waste is mainly composed of iron, calcium and silicon and also contains trace elements potentially toxic to the environment. Among heavy metals, the chromium (Cr) content is particularly elevated (between 440 and 3400 mg/kg) (3) with respect to its concentration in the natural soils and in natural aggregates (4).

Therefore the decision to reuse BOF slag should be based on solid knowledge on the environmental impacts that they can generate, even on the long-term. In this context, the objective of this study is to improve knowledge of Cr behavior during BOF slag alteration in water (i.e. leaching) through the identification of its release/retention mechanisms in the solid matrix and to contribute to long-term behavior assessment.

Knowledge of Cr speciation within BOF slag (its incorporation in the major phases (i.e. its bearing phase(s)), oxidation state and atomic environment) and of its potential evolution during alteration provides the key to reach this objective. Cr oxidation state is crucial because hexavalent Cr(VI) and trivalent Cr(III) show opposite behavior : Cr(VI) compounds are very toxic and mobile in aqueous media (5,6), while Cr(III) compounds are little toxic and little soluble) (7,8).

A combination of different techniques for bulk and micro-analysis (X-ray diffraction (XRD and micro-XRD), X-ray absorption (XANES, micro-XANES and EXAFS) and micro-X-ray fluorescence (Lab-MXRF) spectroscopy) was used to identify the Cr-bearing phases, Cr oxidation state and atomic environment and the evolution of Cr speciation during leaching.

Additionally, an original chemometrics approach was used, to our knowledge for the first time, for the analysis of Lab-MXRF spectra

**Materials**

Chemical and mineralogical composition of unaltered BOF slag

An industrial sample of BOF slag (about 200 kg) was homogenized and sampled (with universal splitters). Its Cr content is relatively high and reaches 2400 mg/kg. The larger fraction (> 2mm) is the most Cr concentrated and so chosen for analyses. The initial chemical composition of the BOF slag is detailed in the Supporting Information. Three main minerals compose this slag (9) (Table 1) : a dicalcium silicate ($Ca_2SiO_4$, 51 ± 5 % mass), a dicalcium aluminoferrite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ with two Al content, x = 0 or x = 0.6, 21 ± 2 % mass) and an iron oxide (18±5 % mass) structurally close to wustite (FeO). Residual lime associated with iron is also detected and forms the $CaFeO_2$ phase. A part of this lime is subjected to quick atmospheric carbonation during the slag transportation and forms calcite ($CaCO_3$).

Leaching Experiments

*(a) Dynamic leaching test at a laboratory-scale*

BOF slag grains of several centimeters were leached for 130 days (longer than normalized leaching test) using a modified Soxhlet extractor named CTG-Leachcrete (10). The principle of this dynamic leaching device is to produce water vapor (assimilated to deionized water vapor) from a boiler balloon flask. This vapor fills, after condensation, a connected leaching cell regulated in temperature (25°C). In the leaching cell, the liquid to solid ratio is constant (L/S = 20) and the pH reaches its equilibrium around 8.5-9. Released elements accumulate in the balloon flask so that very little mobile elements can be analyzed.

Eluates sampled in the balloon flask were filtered through a 0.22 µm filter and analyzed by plasma emission spectrometry (ICP-OES, NF EN ISO 11885) for Cr. A control test was also performed to assess the release from the set-up.

*(b) Natural ageing in a lysimeter*

The BOF slag was also subjected to natural ageing in a lysimeter of 0.76 $m^3$ ($1m^2 \times 0.76$ m, 1559 kg of BOF slag) placed outdoors for a period of 637 days. The mean pH of the rain (the leaching solution) was 5.9. The cumulative L/S ratio reached 0.55 and the pH eluates remained basic (12.5-13) closed to the native pH of BOF slag. Eluates were collected at the bottom of the lysimeter and analyzed by ICP-AES for Cr (see European research project called SESAR).

Samples preparation

BOF slag altered at the laboratory during dynamic leaching test will be named "leached" and BOF slag altered in the lysimeter will be named "weathered". Solids from the core and the altered layer (surface layer) of grains were mechanically separated and ground to fine powder for XRD and XAS (as pellets) analyses. Cross sections of altered grains sawed with a diamond wire and embedded in Epoxy resin allow to differentiate between altered and unaltered regions before performing micro-analysis using a micro-focused X-ray beam.

**Methods**

This study focuses on crystalchemistry analysis of the solid samples: unaltered, leached and weathered BOF slag.

Powder X-ray Diffraction (XRD)

Ground samples (fine powder) were analyzed using a Philips PW3710 X-ray diffractometer with a Co Kα radiation at 40 kV and 40 mA. The diffractograms were scanned in the 8-90 2θ range with a counting time of 12s per 0.02° step.

Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy (micro-XRF)

Laboratory-based micro-XRF measurements (Lab-MXRF) were carried out on a HORIBA XGT-5000 microscope equipped with an X-ray guide tube producing a finely focused and high-intensity beam with a 10 µm spot size. The X-ray beam is generated with an Rh X-ray

tube at an accelerating voltage of 15 kV with a current of 1 mA. X-ray emission from the irradiated sample is detected with an Energy-Dispersive X-ray (EDX) spectrometer equipped with a liquid-nitrogen-cooled high purity Si detector. The resolution of the detector is 145 eV at the Mn Kα emission line. Lab-MXRF spectroscopy is a perfect complementary tool to synchrotron-based techniques for which large scans are time consuming. Lab-MXRF analyses provide a detection limit (≈ 100 mg/kg) lower than the one obtained with SEM-EDX (≈1000 mg/kg).

The SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis (SIMPLISMA) (11) was successfully applied to Lab-MXRF spectra. To our knowledge, this kind of Lab-MXRF spectra analysis has not been used previously. SIMPLISMA is a chemometrics tool with high performance which is commonly used for FT-IR and FT-Raman (12) spectra analysis.

The basement of SIMPLISMA was described previously (13) so only a quick summary is given here. Its algorithm is based on the existence of pure variables in a large dataset of XRF spectra. In spectroscopic term, a pure variable (e.g. the energy associated to a fluorescence line for Lab-MXRF) is hypothetically a variable that has an intensity contribution from only one of the mixture components (e.g. one of the mineral phases that compose BOF slag). If pure variables can be found for every component in a mixture, then the intensity at these energies can be used to resolve the corresponding spectra through a partial least squares fit. SIMPLISMA finds pure variable step by step by taking the ratio of the standard deviation to the mean at each energy, yielding a purity spectrum where the intensity is correlated to the residual variance of the data.

<u>X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) at the Cr K-edge</u>

Cr K-edge XAS spectra were recorded in fluorescence mode on beamline FAME (BM-30b) (14,15), dedicated to diluted samples, with a Si-220 monochromator (bulk XANES and EXAFS) and on beamline ID21 (16) (micro-XANES) with a Si-111 monochromator, storage

ring operated at 6 GeV and 200 mA (ESRF, Grenoble, France). On beamline ID21, micro-XANES measurements could be performed with a focused beam spot down to 0.35×1µm obtained with a 227 µm diameter Fresnel Zone Plate (FZP) lens. Cr rich regions of interest (ROI) were selected from Cr $K_\alpha$ fluorescence map.

All spectra were calibrated in energy against the first peak of the derivative spectrum inflexion of a thin Cr metal foil derivative spectrum (5989 eV). XAS spectra were analyzed using a standard procedure (17). $k^3.\chi(k)$ spectra (k, wave factor) were Fourier transformed from k to R space using a Kaiser apodization window with $\tau$=2.5. Fourier transformation of the $\chi(k)$ function leads to a radial distribution function (RDF) for which the peak positions correspond to the interatomic distances within the sample. EXAFS oscillations were theoretically recalculated to determine the structural and chemical parameters $R_j$ (distances between neighbors, ± 0.02 Å) and $N_j$ (number of neighbors, ± 20 %), as well as the nature of atomic neighbors in the shell around the central atom. Amplitude ($F_{i-j}$) and phase shift ($\Phi_{i-j}$) functions for the different atomic pairs were obtained with the FEFF-8 model (18). The validity of these theoretical functions was ascertained with pure and well-crystallized references: eskolaite for the Cr-O wave, uvarovite for the Cr-Ca wave and chromite for the Cr-Fe wave.

**Results**

Cr release

The release of Cr present in BOF slag was studied in different conditions: at laboratory during dynamic leaching tests with high L/S ratio and pH of 8.5-9 and in lysimeter with low L/S ratio and pH of 12.5-13 where BOF slag grains were submitted to carbonation. Chemical analysis of eluates shows that the release of Cr is very low under two conditions: in laboratory the total Cr emission reaches 1.2 mg/kg of BOF slag (it corresponds to a total leached fraction (TLF) of 0.05%) and in lysimeter it remains lower than 7 µg/kg of BOF slag (TLF < 0.001%).

Errors on the analysis are high (± 30 %) because the Cr contents in the eluates were very low, close to the detection limit of ICP-AES.

From this result, the crystalchemistry analyses aim at understanding why and how Cr was not released during BOF slag leaching to better extrapolate its long-term behavior.

Mineralogical evolution

The low Cr release could be initially explained by the extensive stability of BOF slag during leaching. However, the XRD results show an evolution of the mineralogical composition of this material during leaching (Table 1).

Dicalcium silicate and $CaFeO_2$ clearly disappear in the altered layer of leached and weathered samples. Amorphous Calcium-Silicon-Hydrates (C-S-H) are identified as the hydration products of dicalcium silicate (amorphous C-S-H were detected thanks to MEB-EDS). In the altered layers, the proportion of dicalcium aluminoferrite decreases for dicalciumferrite benefit. A spinel-type phase, defined as $X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$ appears in the altered layers. Another secondary phase called brucite is also formed ($Mg(OH)_2$). The only main difference between the two altered samples is the precipitation of calcite ($CaCO_3$) and monohydrocalcite ($CaCO_3$, $H_2O$) on the outer surface of the weathered grain as a result of carbonation.

Table 1. Minerals identified by XRD in unaltered BOF slag and in the altered layer of leached and weathered BOF slag grains.

| Phase | Unaltered BOF slag | Altered layer of leached BOF slag | Altered layer of weathered BOF slag* |
|---|---|---|---|
| Primary phases | | | |
| Dicalcium silicate $Ca_2Si_2O_4$ | +++ | traces | traces |
| Dicalcium aluminoferrite $Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$ (x=0.6) | +++ | ++++ | ++ |
| Dicalcium ferrite $Ca_2Fe_2O_5$ (x=0) | ++ | ++++ | +++ |
| Wustite FeO | +++ | +++ | +++ |
| $CaFeO_2$ | + | ND* | ND |
| Calcite $CaCO_3$ | + | ND | ++++ |
| Secondary phases | | | |
| Monohydrocalcite $CaCO_3!H_2O$ | ND | ND | ++ |
| Spinel-type phase $X^{3+}{}_2Y^{2+}O_4$ | ND | + | + |
| Brucite $Mg(OH)_2$ | ND | + | traces |

Crosses translate semi-quantitative observations for each XRD spectrum: from (+) low content to (++++) high content. (*) Calcite is present in very high content in this sample and leads to a relative decrease (in proportion) of others minerals.

These observations reveal that BOF slag is altered during leaching and it suggests that Cr speciation may evolve during leaching. How can we explain the evolution of most of the minerals and the low Cr mobility? The first step consists in the identification of the phases rich in Cr.

Identification of Cr-bearing phases by Lab-MXRF coupled with chemometrics

*(a) Minor elements as identifiers of BOF slag mineral phases*

The identification of Cr localization by Lab-MXRF requires, in a first step, the distinction of the three main minerals that compose BOF slag because they are potential Cr-bearing phases. However this distinction is difficult because the chemical compositions of the minerals are not clearly distinct. Dicalcium silicate can be revealed by silicon (Si), a major

element exclusively present in this phase, but the two others phases (dicalcium aluminoferrite and iron oxide) do not contain major elements which help to well distinguish them. Aluminum (Al) is concentrated in the dicalcium aluminoferrite but Lab-MXRF is not very sensitive to such light element. Fortunately these two phases contain impurities in their lattice which help to distinguish them by Lab-MXRF.

Indeed a Principal Component Analysis (PCA) performed from Lab-MXRF $K_\alpha$ lines intensities (characteristic of each element) has revealed the relations between the elements and the localization of minor elements in unaltered BOF slag (Figure 1). The mineralogy of BOF slag can be described in terms of three mixed minerals. Phosphorus (P) is concentrated in the dicalcium silicate while titanium (Ti) and sulfur (S) are concentrated in the dicalcium aluminoferrite. Finally, Mn and Mg are associated with iron and form a solid solution phase (Fe, Mn, Mg)O, close to wustite. Previous studies dealing with BOF slag mineralogy are in agreement with these results (1-3).

This common PCA approach successfully provides good identifiers of each mineral but does not clearly identify the Cr localization. Relations between Cr and others elements are complex (Figure 1) and suggest the presence of multiple Cr-bearing phases.

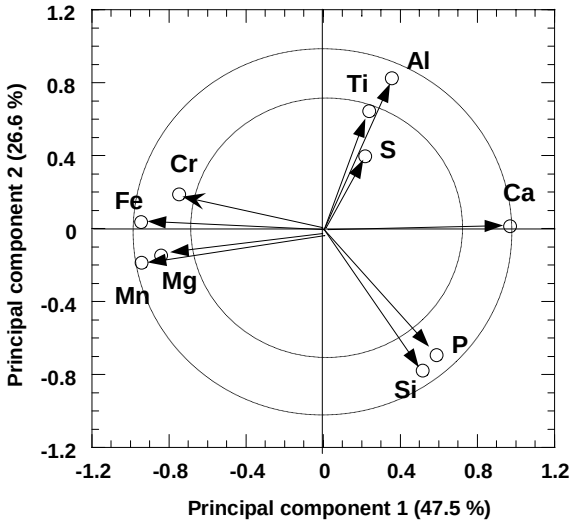



Figure 1. Principal Component Analysis (PCA) loading plot obtained from Lab-MXRF spectra (143 spectra of unaltered BOF slag, 10 µm spot size, 15 kV, counting time of 1000 s) with a so-called "R" software (19). Variables, i.e. XRF $K_\alpha$ lines intensity of each element, are plotted.

*(b) Identification of Cr distribution thanks to an interactive self-modeling mixture analysis (SIMPLISMA)*

Analysis of the entire Lab-MXRF spectra (not only selected XRF lines, i.e. element) was required to identify the Cr distribution in BOF slag. Therefore the interactive self-modeling mixture analysis procedure (SIMPLISMA) was applied. The basement of SIMPLISMA and PCA are similar but SIMPLISMA exhibits higher performance attributed to its partial least squares fit. Moreover, the major advantage of this method is that the intermediate steps are displayed in the form of spectra (e.g. the purity spectra), which makes it possible for users to interactively select the pure variables in a responsible way.

The choice of the pure variables was guided by the best identifier of each phase, for Lab-MXRF analysis, previously identified by PCA. Therefore, the PCA helped to guarantee a physical coherence of SIMPLISMA results. The energy of Ti, Mn and Si $K_\alpha$ fluorescence lines were selected as "pure variable" to extract interactively three "pure spectra" associated

to the dicalcium aluminoferrite, the solid solution and the dicalcium silicate, respectively (Figure 2).

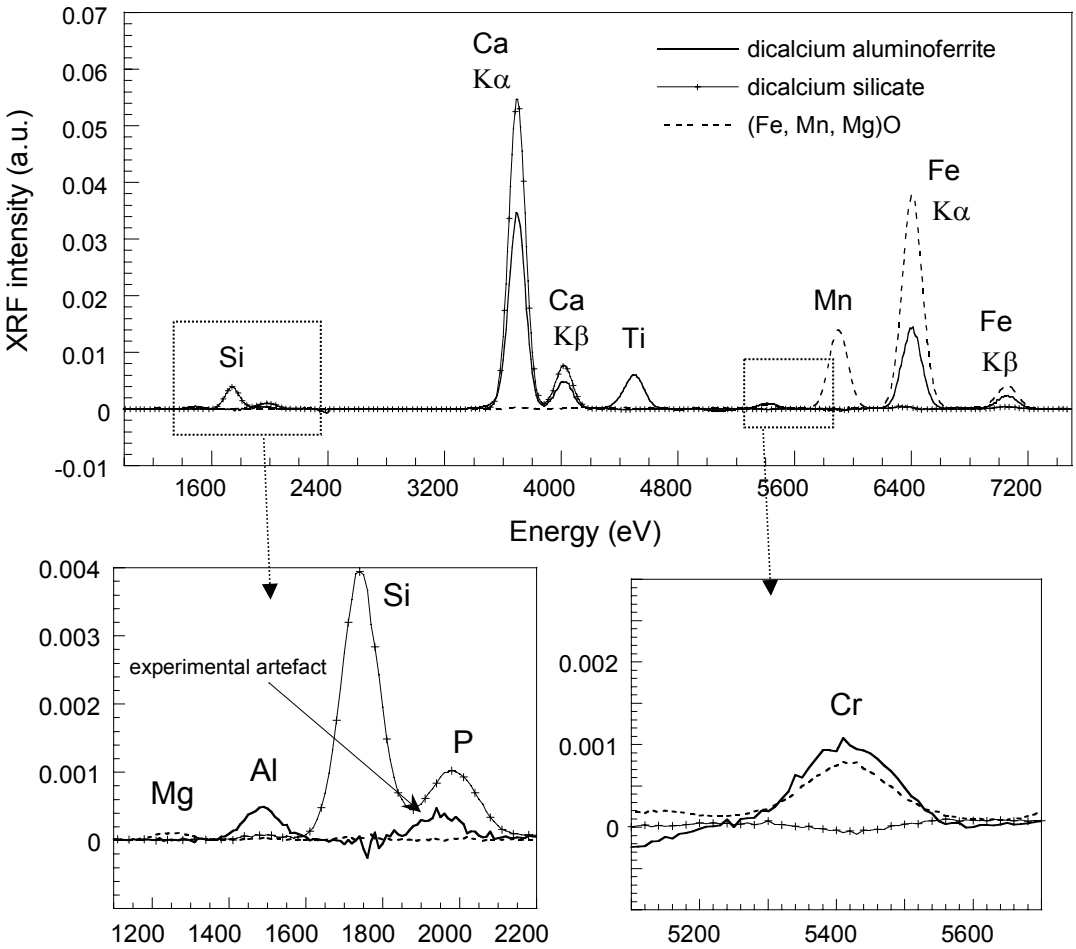



Figure 2. Resolved spectra obtained with the SIMPLISMA procedure (analysis of Lab-MXRF spectra of unaltered BOF slag, see ACP plot) from Ti, Si and Mn as "pure variables"

The most interesting result obtained with SIMPLISMA concerns Cr present as traces in BOF slag. Indeed, the Cr $K_\alpha$ fluorescence line is observed on the two well resolved spectra obtained from Ti and Mn $K_\alpha$ fluorescence line energy as pure variable. It clearly indicates two Cr locations, its bearing phases are the solid solution phase (Fe, Mn, Mg)O and the dicalcium aluminoferrite phase (Figure 2).

After the identification of Cr-bearing phases, the study focused on Cr speciation (oxidation state and atomic environment) within BOF slag to identify (a) how Cr is associated to these phases and (b) the mechanisms which control its mobility during BOF slag leaching.

Cr oxidation state

Cr oxidation state in BOF slag has been evaluated using X-ray absorption near-edge structure (XANES) at Cr K-edge. Because of site symmetry differences between Cr(VI) and Cr(III), the pre-edge feature of the Cr K-edge XANES spectra is utilized to determine the contribution of the two species (20,21). The pre-edge is caused by a 1s to 3d transition. This transition is allowed for non-centrosymmetric tetrahedral $Cr(VI)O_4$ molecules (as a result of 3d-2p orbital mixing) but is forbidden for octahedral $Cr(III)O_6$. Additionally, the empty d-orbital ($3d^0$) in Cr(VI) molecules increases the probability of this transition. Thus XANES spectra of Cr(VI) compounds show an intense pre-edge peak, contrary to the spectra of Cr(III) compounds without pre-edge peak (Figure 3-1). Bulk XANES spectrum of BOF slag does not show any pre-edge peak which reveals the presence of Cr(III). In the altered layers of weathered and leached samples, Cr is also exclusively present in the trivalent state as no pre-edge peaks are observed on the corresponding XANES spectra (Figure 3-1).

Cr atomic environment: Cr K-edge EXAFS results

EXAFS was utilized to discern the local structural environment of octahedral Cr(III) in BOF slag and a potential evolution of Cr speciation during leaching. Normalized $k^3$-weighted EXAFS spectrum of BOF slag is illustrated in Figure 3-2. The first two peaks of the RDF were fitted together because they are not well separated (Figure 3-3). The best fit was obtained with Cr-O shell contributions at 1.98 Å and Cr-Ca shell contributions at 3.08 and 3.28 Å (Fit 1, Figure 3-4). The first peak of the RDF is due exclusively to 6 ± 20% Cr-O bonds that is consistent with the Cr(III) octahedral symmetry. The addition of a Cr-Fe shell at 3.06 Å, characteristic of the Fe atomic environment in wustite (FeO) (22), did not improve

significantly this fit since the weighted residue was not reduced (Fit 2). Therefore the second peak of the RDF can be assigned only to Cr-Ca shell contributions and the third peak to Cr-Fe shell contributions at 3.7 and 4.01 Å (Fit 3). The structural parameters derived from EXAFS fitting are summarized in Table 2. This Cr atomic environment is similar to the structural parameters of the octahedral Fe(III) in dicalcium aluminoferrite which is surrounded by 6 O at 2.00 Å, 8 Ca between 3.06 and 3.32 Å and 6 Fe between 3.72 and 3.88 Å (23).

Normalized $k^3$-weighted EXAFS spectra of altered layers of leached and weathered BOF slag are compared with the one of unaltered BOF slag (Figure 3-2). The similarities between these three spectra suggest that the mean atomic environment of Cr did not change dramatically during leaching. However, slight variations modify the EXAFS oscillation centered near 7-8 $Å^{-1}$. The optimized linear combination (dotted line) of unaltered BOF slag and chromite spectra (75% and 25% respectively) shows similarities with EXAFS spectra of altered samples and well reproduces these slight variations.

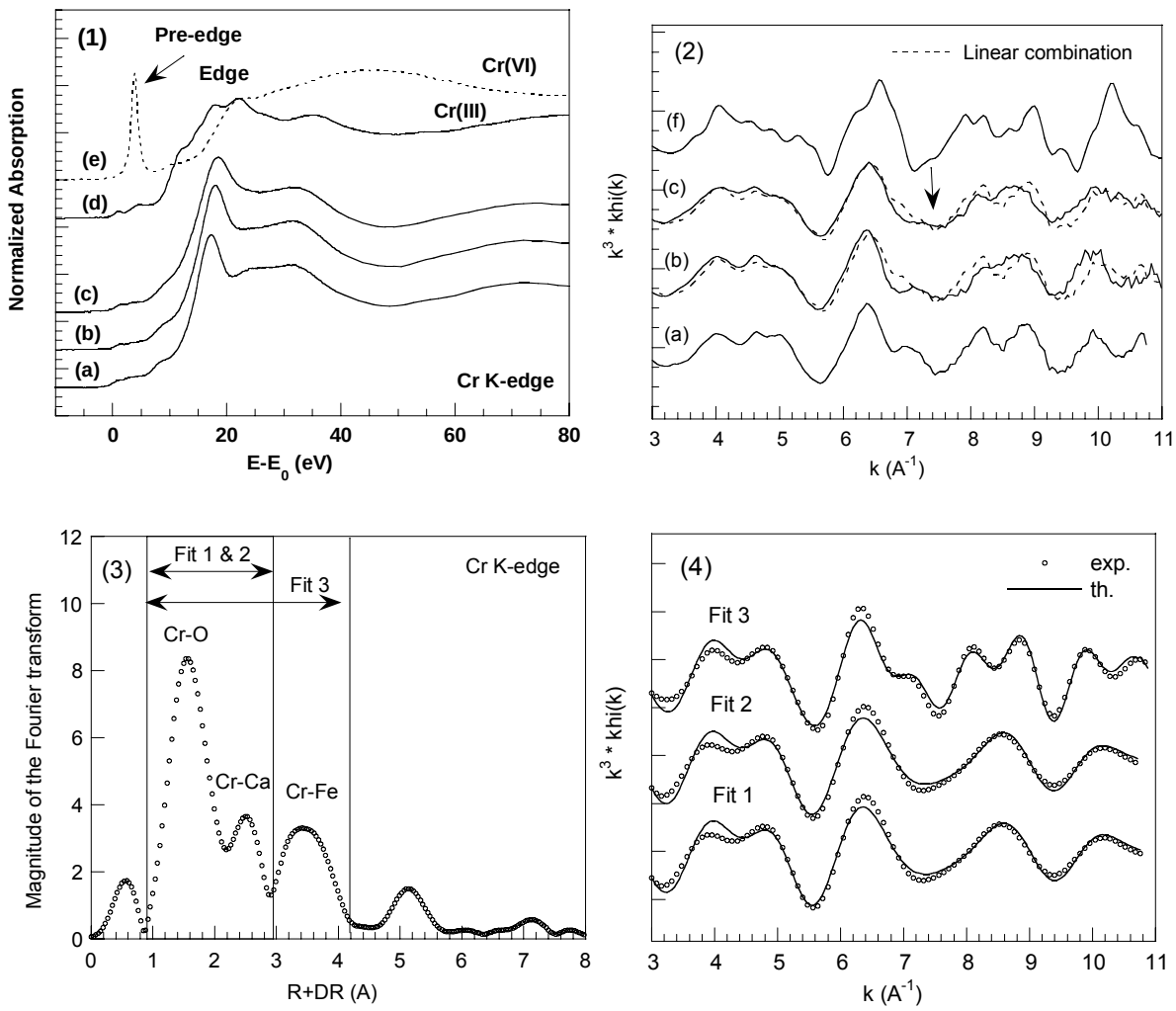



Figure 3. XAS results for (a) unaltered BOF slag, (b) altered layer of weathered BOF slag, (c) altered layer of leached BOF slag, (d) Cr(III), $Cr_2O_3$ (e) Cr(VI), $K_2Cr_2O_7$ and (f) chromite $Cr_2FeO_4$. (1) Normalized Cr K-edge bulk XANES spectra. (2) $k^3$-weighted EXAFS experimental functions. Dotted lines represent the optimized linear combination between unaltered BOF slag (a) and chromite (f) spectra which best fits the spectra of altered layers (b, c) (3) Radial distribution function (RDF) corresponding to EXAFS spectrum of unaltered BOF slag. (4) Fourier back-transformed EXAFS functions of unaltered BOF slag (exp.) for the first two and three of the three peaks of the RDF compared to the calculate curves (th.).

Table 2. Structural parameters derived from EXAFS fitting for BOF slag. Interatomic distances (R), coordination numbers (N), Debye-Waller factors (σ) and weighted residue ($\chi^2$) are indicated.

| Atomic shell | R (Å) (± 0.02 Å) | σ (Å) (± 0.01 Å) | N (± 20 %) | $\chi^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Fit 1 | | | | |
| Cr-O | 1.98 | 0.078 | 7.0 | 53 |
| Cr-Ca | 3.08 | 0.093 | 3.4 | |
| Cr-Ca | 3.28 | 0.110 | 3.5 | |
| Fit 2 | | | | |
| Cr-O | 1.98 | 0.078 | 7.0 | 57 |
| Cr-Ca | 3.08 | 0.094 | 3.3 | |
| Cr-Ca | 3.28 | 0.120 | 4.0 | |
| Cr-Fe | 3.06 | 0.110 | 1.0 | |
| Fit 3 | | | | |
| Cr-O | 1.98 | 0.079 | 7.0 | 142 |
| Cr-Ca | 3.08 | 0.076 | 3.8 | |
| Cr-Ca | 3.28 | 0.076 | 3.4 | |
| Cr-Fe | 3.70 | 0.010 | 2.6 | |
| Cr-Fe | 4.01 | 0.027 | 4.8 | |

<u>From bulk analyses to micro-analyses (spatially resolved)</u>

XAS spectroscopy revealed a similar evolution of the Cr speciation during leaching at laboratory or in lysimeter in spite of different leaching conditions. However, the bulk analyses were not sufficient to well identify minor variations which can occur at a micrometer scale. Lab-MXRF mapping showed that Cr-rich regions (around 30 µm in diameter) were isolated in the altered layer of the weathered BOF slag (see Supporting Information). Such regions were not identified in leached BOF slag. The analysis of these Cr-rich regions was performed with micro-XANES at Cr K-edge in the altered region of weathered BOF slag and revealed minor change in Cr speciation.

Micro-XANES spectra recorded with the focused X-ray beam pointed on the Cr-rich regions (Figure 4, ROI 3&4) show modifications in their edge features compared to the micro-XANES spectra recorded in the unaltered core (Figure 4, ROI 2). These spectra show very high similarities with the XANES spectrum of chromite ($Cr^{3+}{}_2Fe^{2+}O_4$), mineral with a spinel-type structure. The presence of this spinel-type phase, rich in Cr, was confirmed by micro-XRD (with the focused X-ray beam pointed on ROI 4) (see XRD pattern in the Supporting Information).

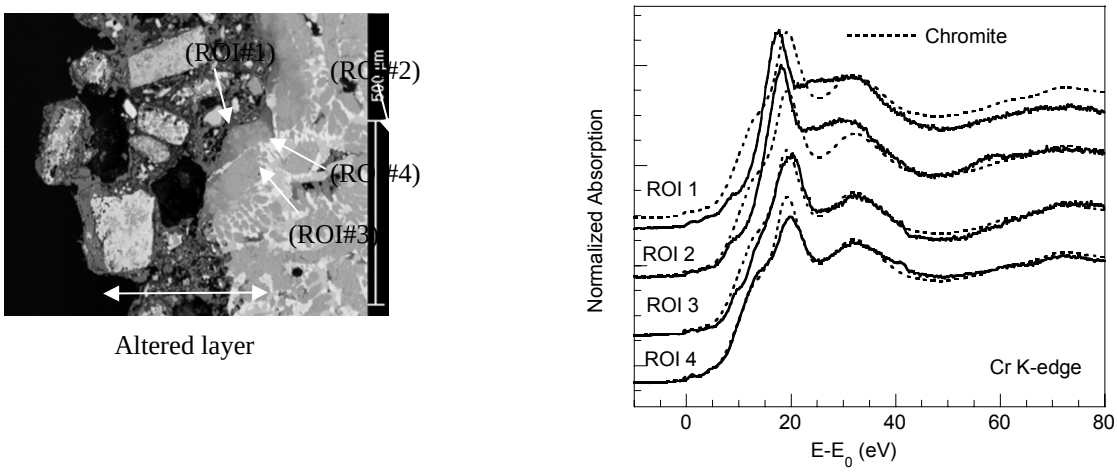



Figure 4. Micro-XANES spectra (Cr K-edge). The precise location of the regions of interest (ROI) locations is indicated in the SEM-BSE image of the weathered BOF slag grain (polished cross section). ROI 3 and ROI 4 show high Cr-rich spots in the altered region (see also the Supporting Information).

## Discussion

Evolution of Cr oxidation state during leaching

Cr K-edge bulk XANES measurements have clearly shown that only trivalent Cr is present in unaltered, leached and weathered BOF slag. It reveals that Cr remains in its less mobile and less toxic form, even during leaching. No oxidation to the very toxic hexavalent Cr occurs. The presence of Mn(II) (see Supporting Information) and Fe(II) resulting from the reducing

medium constituted by unaltered and altered BOF slag indicates that this matrix is unable to oxidize Cr(III) to Cr(VI) (7,24).

Description of the Cr(III) leaching behavior at a molecular scale

*(a) Cr(III) atomic environment in unaltered BOF slag*

Lab-MXRF spectroscopy combined with SIMPLISMA approach has revealed two Cr-bearing phases: the dicalcium aluminoferrite and the solid solution phase (Fe, Mn, Mg)O. EXAFS fitting results have shown that Cr(III) ions substitute for Fe(III) in the octahedral sites of the dicalcium aluminoferrite without significant changes in its geometry. This result has been previously observed (25,26). However EXAFS spectroscopy has not significantly revealed the incorporation of Cr ions within the solid solution (Fe, Mn, Mg)O, structurally closed to wustite.

Under atmospheric condition, wustite is a non-stoichiometric compound with NaCl structure and is iron-deficient ($Fe_{1-x}O$) (27). Interstitial Fe(III) are required to provide its electrical neutrality and complex interactions between defects lead to the formation of defect clusters. The incorporation of Cr(III) ions by substitution of Fe(III) ions becomes then plausible. Wustite has been studied for over fifty years but the exact structure of the defect cluster remains unclear. This gap in the knowledge of the wustite structure enhances the difficulties in EXAFS fitting. In this study, the EXAFS spectroscopy is not well adapted to distinguish the different locations of Cr in BOF slag. It shows the advantage of using a combination of various techniques.

*(b) Evolution of the dicalcium aluminoferrite during leaching (Figure 5)*

The proportion of the dicalcium aluminoferrite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$, x=0.6) decreases for dicalciumferrite ($Ca_2Fe_2O_5$, x=0) benefit in the altered layers (Table 1). This result indicates a preferential mobility of Al during the alteration of the dicalcium aluminoferrite. In this mineral, Al atoms occupy preferentially the tetrahedral sites (28). Fe(III) ions, which occupy

preferentially the octahedral sites, are not mobile. So the incongruent dissolution of the dicalcium aluminoferrite leads to the formation of a dicalcium ferrite, poor in Al but still containing its initial Cr content, as Cr(III) occupying the octahedral sites is very stable (due to the similarity of the ion radii and the valence).

*(c) Evolution of the solid solution (Fe, Mn, Mg)O during leaching (Figure 5)*

The second Cr-bearing phase is the solid solution (Fe, Mn, Mg)O phase. This phase is still present at high content in the altered layers (Table 1). However during leaching, the position of the XRD peaks characteristic of this phase shifts towards the peaks characteristic of wustite (towards larger angles) (see Supporting Information). This shift reveals that the solid solution (Fe, Mn, Mg)O tends chemically and structurally to wustite, FeO, upon alteration. The presence of brucite in the altered layers indicates that Mg is preferentially released from the solid solution. Indeed, the end-member MgO shows higher solubility compared to the two others end-members MnO and FeO ($\log Kf_{25°C}$ of -21.3, -17.9 and -13.5 respectively); The incongruent dissolution of the solid solution (Fe, Mn, Mg)O leads to the formation of brucite and a solid solution (Fe, Mn)O, still containing Cr(III).

Since the linear combinations between unaltered BOF slag and chromite spectra are similar to EXAFS spectra of altered layers (Figure 3-2), we have supposed that a part of Cr(III) is associated to a spinel-type phase in the altered layers. Micro-XRD and micro-XANES have confirmed the presence of a spinel-type phase rich in Cr(III) in the altered layers (Figure 4). Broussard (29) has reported that wustite is subjected to disproportionation resulting in the formation of magnetite ($Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}O_4$) with spinel-type structure. In the early stage of this reaction, the $Fe^{3+}$ cations, initially present in the wustite, rearrange themselves to form magnetite and a “stoichiometric” wustite $Fe_{1.0}O$. Thus, we can conclude that the spinel-type phase formed during leaching results in the solid solution alteration and can be expressed as ($Fe^{3+}{}_2(Fe^{2+}Mn^{2+})O_4$ with Cr(III) as impurities.

Moreover, the partial oxidation of Fe(II) to Fe(III) tends to occur during leaching and therefore promotes the formation of the spinel-type phase. In term of ionic radius (30), Fe(III) and Cr(III) ions are more stable in the spinel-type structure than in the wustite structure. Others studies have reported the incorporation of Cr(III) ions in a spinel-type structure and their high stability (31,32).

From these data, it is possible to propose a schematic evolution of the Cr speciation during leaching of BOF slag. The Figure 5 summarizes the transformation ways for the various Cr bearing phases. The spinel-type phase formed from the solid solution phase alteration tends to incorporate Cr(III) ions in a very stable form and the dicalcium aluminoferrite is only subjected to incongruent dissolution which does not affect Cr(III) present in its structure as impurities. These mechanisms explain the low Cr release and provide keys to assess the long term behavior of BOF slag reused as aggregates under atmospheric conditions (e.g. in road making) by geochemical modeling.

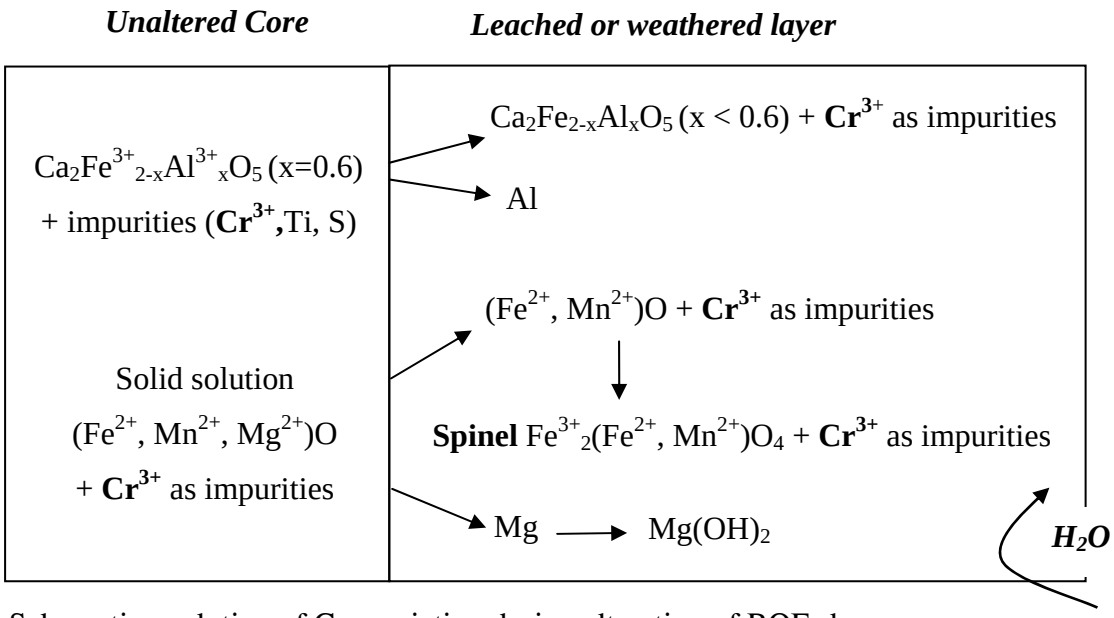



Figure 5. Schematic evolution of Cr speciation during alteration of BOF slag

Acknowledgement

This work was supported by ADEME (the French Agency for Environment and Energy Management) and INERIS (the French Institute of Industrial Environment and Risks). LCPC (a French Public Works Research Laboratory) is acknowledged for providing BOF slag samples and for performing lysimeter test.

## References

(1) Presslinger, H.; Mayr, M.; Apfolterer, R. Quantitative phase evaluation of converter slags. *Steel Research* **1999**, *70*, 209-214.
(2) Motz, H.; Geiseler, J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. *Waste Management* **2001**, *21*, 285-293.
(3) Proctor, D. M.; Fehling, K. A.; Shay, E. C.; Wittenborn, J. L.; Avent, C.; Bigham, R. D.; Connolly, M.; Lee, B.; Shepker, T. O.; Zak, M. A. Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 1576-1582.
(4) Tossavainen, M.; Forssberg, E. The potential leacheability from natural road construction materials. *The Science of The Total Environment* **1999**, *239*, 31-47.
(5) Stern, A. H.; Bagdon, R. E.; Hazen, R. E.; Marzulli, F. N. Risk assessment of the allergic dermatitis potential of environmental exposure to hexavalent chromium. *Journal of Toxicology and Environmental Health* **1993**, *40*, 377-383.
(6) Perez-Benito, J. F. Effects of chromium(VI) and vanadium(V) on the lifespan of fish. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *In Press, Corrected Proof.*
(7) Fendorf, S. E. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* **1995**, *67*, 55-71.
(8) Rai, D.; Eary, L. E.; Zachara, J. M. Environmental chemistry of chromium. *The Science of The Total Environment* **1989**, *86*, 15-23.
(9) Chaurand, P.; Rose, J.; Briois, V.; Olivi, L.; Hazemann, J. L.; Proux, O.; Domas, J.; Bottero, J. Y. Environmental impacts of steel slag reused in road construction: A crystallographic and molecular (XANES) approach. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *B139*, 537-452.
(10) Moudilou, E.; Bellotto, M.; Defosse, C.; Serclerat, I.; Baillif, P.; Touray, J. C. A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders. *Waste Management* **2002**, *22*, 153-157.
(11) Windig, W.; Guilment, J. Interactive Self-Modeling Mixture Analysis. *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 1425-1432.
(12) Ferrasse, J. H.; Chavez, S.; Arlabosse, P.; Dupuy, N. Chemometrics as a tool for the analysis of evolved gas during the thermal treatment of sewage sludge using coupled TG-FTIR. *Thermochimica Acta* **2003**, *404*, 97-108.
(13) Windig, W.; Gallagher, N. B.; Shaver, J. M.; Wise, B. M. A new approach for interactive self-modeling mixture analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2005**, *77*, 85-96.
(14) Proux, O.; Biquard, X.; Lahera, E.; Menthonnex, J. J.; Prat, A.; Ulrich, O.; Soldo, Y.; Trévisson, P.; Kapoujyan, G.; Perroux, G.; Taunier, P.; Grand, D.; Jeantet, P.; Deleglise, M.; Roux, J. P.; Hazemann, J. L. FAME: a new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and bioloical interests. *Physica Scripta* **2005**, *115*, 970-973.
(15) Proux, O.; Nassif, V.; Prat, A.; Ulrich, O.; Lahera, E.; Biquard, X.; Menthonnex, J. J.; Hazemann, J. L. Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances. *Journal of Synchrotron Radiation* **2006**, *13*, 59-68.

(16) Susini, J.; Salome, M.; Fayard, B.; Ortega, R.; Kaulich, B. The scanning X-ray microprobe at the ESRF "X-ray microscopy" beamline. *Surface Review and Letters* **2002**, *9*, 203-211.
(17) Michalowicz, A. "EXAFS pour le MAC": A new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh. *Journal de Physique IV* **1997**, *C2*, 235.
(18) Rehr, J. J.; Mustre de Leon, J.; Zabinsky, S. I.; Albers, R. C. FEFF8. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*.
(19) R Development Core Team R: A language and environment for statistical computing *R Foundation for Statistical Computing,* **2004.**
(20) Peterson, M. L.; Brown, G. E. J.; Parks, G. A. Quantitative determination of chromium valence in environmental samples using XAFS spectroscopy. *Proc.Mater.Res.Soc.Spring Mtg. San Francisco* **1996**, 75-80.
(21) Rose, J.; Benard, A.; Susini, J.; Borschneck, D.; Hazemann, J. L.; Cheylan, P.; Vichot, A.; Bottero, J. Y. First insights of Cr speciation in leached Portland cement using X-ray spectromicroscopy. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 4864-4870.
(22) Chichagov, A. V. Information-Calculating System on Crystal Structure Data of Minerals (MINCRYST). *Kristallographiya* **1990**, *35(3)*, 610-616.
(23) Colville, A. A.; Geller, S. The crystal structure of Brownmillerite $Ca_2FeAlO_5$. *Acta Crystallographica* **1971**, *B27*, 2311.
(24) Fendorf, S. E.; Li, G. Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous Iron. *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, 1614-1617.
(25) Hillier, S.; Roe, M. J.; Geelhoed, J. S.; Fraser, A. R.; Farmer, J. G.; Paterson, E. Role of quantitative mineralogical analysis in the investigation of sites contaminated by chromite ore processing residue. *The Science of The Total Environment* **2003**, *308*, 195.
(26) Battle, P. D.; Bollen, S. K. The crystal and magnetic structures of $Ca_2Cr_{0.5}Fe_{1.5}O_5$ at 2.1 K. *Journal of Solid State Chemistry* **1991**, *90*, 42-46.
(27) Minervini, L.; Grimes, R. W. Defect clustering in wustite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1999**, *60*, 235.
(28) Zacate, M. O.; Grimes, R. W. Simulation of Al/Fe disorder in $Ca_2Fe_xAl_{2-x}O_5$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2002**, *63*, 675-683.
(29) Broussard, L. The Disproportionation of Wustite. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73(6)*, 1848-1854.
(30) Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* **1976**, *A 32*, 751-767.
(31) Erdem, M.; Tumen, F. Chromium removal from aqueous solution by the ferrite process. *Journal of Hazardous Materials* **2004**, *109*, 71-77.
(32) Laforest, G.; Duchesne, J. Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *135*, 156-164.

# Environmental impacts of steel slag reused in road construction: a crystallographic and molecular (XANES) approach

*Chaurand Perrine*[a], Rose Jerome[a], Briois Valérie[b], Olivi Luca[c], Hazemann Jean-Louis[d], Proux Olivier[e], ,Domas Jérémie[f] and Bottero Jean-Yves[a]*

[a]CEREGE- UMR 6635 CNRS – Univ. Paul Cézanne – IFR 112 PMSE, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence Cedex 04, France. [b]LURE Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, Université Paris-Sud, Orsay, France. [c]Sincrotrone Trieste S.C.p.A. S.S., 14 Km 163.5, 34012 Basovizza Trieste, Italia, [d]Laboratoire de Cristallographie, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 09, France. [e]Laboratoire de Géophysique Interne et de Tectonophysique - UMR CNRS Université Joseph Fourier - 1381 rue de la piscine, Domaine Universitaire, 38400 St Martin d'Hères, France. [f]INERIS, Domaine du petit Arbois, Bâtiment Laënnec, BP 33, 13545 Aix en Provence Cedex 04, France.

** Corresponding author. Tel.: 0033 442971543, Fax: 0033 442971559*
*E-mail address: chaurand@cerege.fr*

**Abstract**

Basic Oxygen Furnace (BOF) steel slag is a residue from the basic oxygen converter in steel-making operations, and is partially reused as an aggregate for road constructions. Although BOF slag is an attractive building material, its long-term behaviour and the associated environmental impacts must be taken into account. Indeed BOF slag is mainly composed of calcium, silicon and iron but also contains trace amounts of potential toxic elements, specifically chromium and vanadium, which can be released. The present research focuses (i) on the release of Cr and V during leaching and (ii) on their speciation within the bearing phase. Indeed the mobility and toxicity of heavy metals strongly depend on their speciation. Leaching tests show that only low amounts of Cr, present at relatively high concentration in steel slag, are released while the release of V is significantly high. X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy indicates that Cr is present in the less mobile and less toxic trivalent form and that its speciation does not evolve during leaching. On the contrary, V which is predominantly present in the +4 oxidation state seems to become oxidized to the pentavalent form (the most toxic form) during leaching.

**Keywords:** speciation, chromium, vanadium, leaching behaviour, X-ray absorption spectroscopy.

## 1. Introduction

Reuse of waste material has become very important during the past decade because of the reinforcement of environmental regulations that require minimizing waste disposal. Steel making operations are specifically concerned by this problem because of generation of a huge quantity of by-products. Basic Oxygen Furnace (BOF) steel slag is a by-product in steel-making operations, with an estimated 12 million tons generated annually in Europe [1, 2]. Precisely, BOF slag is a residue from the basic oxygen converter, where the pig iron is

converted into steel by injecting pure oxygen. Some of this slag is recycled to the blast furnace (the first step of steel making) while a significant portion is used in road construction (e.g. asphaltic or unbound layer) due to its very high stability and superior skid and wear resistance [3]. But even if BOF slag is attractive as a building material in civil engineering, its environmental impacts must be taken into account. Indeed BOF slag contains trace amounts of potential toxic elements which can be released. This specially applies to Cr and V, which are among the most abundant heavy metals within the slag (Cr, 2400 mg/kg and V, 690 mg/kg) [1, 4-6]. For the management of wastes from large scale industrial plants and the decision to either landfill or reuse these materials, information on their environmental properties is needed [7].

To our knowledge, the leaching potential of hazardous elements from BOF slag has received little attention. Geiseler et al. [1], Motz et al. [8] and Proctor et al. [4] have concluded that the release of element from BOF slag was insignificant in terms of environmental impact. But these investigations were performed using only one standardized leaching test and leaching is a complex phenomenon where many factors may influence the release of specific components from a waste. Single tests without a proper context are therefore of limited relevance for interpretation and decision-making purposes. Van der Sloot [9] explains that without a detailed knowledge of release/retention mechanisms and long-term leaching behaviour, the decision based on current tests (standardized leaching tests) suffer from lack of relation to reality.

The aim of our project is to predict the long-term release rates and mechanisms of V and Cr present in BOF slag as traces by coupling a kinetic and a multiple scale structural study. The methodology applied was developed by Benard [10,11] to assess long term behaviour of Pb and Cr present in trace amounts in a cement matrix. In the present study, the interest was focused on the oxidation states (and their evolution during leaching) of Cr and V within the

slag. Indeed, the potential toxicity (and mobility) of these elements in ecosystems depends not only on their total concentration but also and more significantly on their chemical form or speciation (oxidation state, molecular geometry and coordination environment) [12].

Chromium is a redox active metal that persists as either Cr(III) or Cr(VI) in the environment [13, 14]. These two oxidation states have opposed toxicity and mobility properties: trivalent chromium is an essential nutriment at low amounts and a little-toxic element at higher content and is mostly insoluble in water, while hexavalent chromium is very toxic and readily transported. Vanadium is a metal which exists in oxidation states ranging from 0 to +5 and the most common valence states are +3, +4 and +5 [15, 16]. The multiplicity of oxidation states and the ease, with which changes its coordination environment and oxidation states, confer a level of complexity to the chemistry of vanadium well above that of many metals. Its characteristics have just begun to emerge. Vanadium at trace amounts represents an essential element for normal cell growth, but can be toxic when present at higher concentration [17-20]. The vanadium compounds have different nutritional and toxic properties: their toxicity usually increases as the valence increases [21, 22]. Hence pentavalent compounds are the most toxic. Thus quantitative speciation of Cr and V and its variation with time are a prerequisite for long-term risk assessment.

Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) is the best-known analytical method permitting direct and in-situ determination of speciation of trace elements present in complex solid samples at very low concentration [12]. XAS is an element-specific, bulk spectroscopic method that yields information about the average local structural and chemical environment of an absorbing atom (e.g. its oxidation state).

## 2. Materials and Method

### 2.1 Leaching tests

The leaching behaviour of the BOF slag from the VOEST-VAI steel plant (Linz, Austria) has been studied. BOF slag grains (grains > 2mm) were leached in a mechanically stirred tank for a period of 47 days. The aim of this test (inspired from the standardized pH-static test [23]) is to accelerate the leaching phenomenon in order to obtain rapidly an sufficiently altered solid matrix. To accelerate the leaching phenomenon, the temperature of the tank was maintained at 40°C and the acidity at pH 5, using $HNO_3$. The liquid to solid (L/S) ratio of 30 was kept constant, because solutions were regularly sampled in the tank. Eluates were filtered through a 0.2 µm filter and released metal contents were analyzed by plasma emission spectrometry ICP-AES.

To get information on long-term behaviour in the field situation, lysimeter tests were performed by the Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (Nantes, France) within the framework of an European project called SESAR. A sample of this BOF slag, subjected to natural ageing in a lysimeter of 1 $m^3$ placed outdoors for a period of two years ("called aged BOF slag") was provided by the LCPC and analyzed by multi-scale structural techniques.

### 2.2 Multiple-scales structural study

Our methodology is based on a precise experimental characterisation of the leached slag matrix, especially on Cr and V speciation assessment. Three structural techniques have been used: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) micro-analyses and X-ray absorption spectroscopy (XAS).

#### *2.2.1 Characterization at the macroscopic scale*

XRD and EDS micro-analyses allow us to identify the main constitutive minerals of BOF slag, and thus the potential Cr and V bearing phases.

*X-Ray diffraction (XRD):* Solids were ground to fine powder and analyzed by X-ray diffraction with a Philips PW 3710 X-ray diffractometer using a Co Kα radiation at 40 kV and 40 mA. The diffractograms were acquired in the 2θ [8-90°] interval with a counting time of 13 s/step.

*Microscopic technique:* Microstructure and elemental compositions of the samples were obtained using a Phillips XL30 SFEG scanning electron microscope (SEM) coupled to an Oxford Instruments energy dispersive spectrometer (EDS). The SEM was operated at 15 keV. BOF slag grains (from 200 to 500 µm) were impregnated with resin, and then polished. Semi-quantitative analyses of selected micro areas were obtained. The counting time was in the 60 to 200 s/point range.

*2.2.1 XANES X-Ray absorption spectroscopy (XAS)*

An XAS experiment records a spectrum of the modulation of the absorption coefficient as a function of photon energy. The experiment consists of exposing a sample to an incident monochromatic beam of X-rays, which is scanned over a range of energies below and above the absorption edge (K, L, M) of the element of interest. The energy region extending from just below to about 50 eV above the edge is the XANES (X-ray absorption near-edge structure) portion of the absorption spectrum and is used to examine the oxidation state of the absorbing element. This technique is non-destructive and is not susceptible to matrix effects.

Cr and V K-edge XANES measurements were performed on (i) beamline FAME at the European Synchrotron Radiation Facility -ESRF- (Grenoble, France), storage ring operated at 6 GeV with a current of 200 mA and (ii) beamline BL-11.1 at Elettra (Triestre, Italy), storage ring operated at 2 GeV with a current of 300 mA, respectively. To record Cr and V K-edge XANES spectra, the Si(111) double crystal monochromator was stepped from about 100 eV below the edge to about 200 eV above the edge (Cr-edge near 5989 eV and near V-edge near 5465 eV). All spectra were calibrated in energy against the edge position of a thin metal foil

(Cr and V respectively). Due to the very low Cr and V contents, the fluorescence detection mode was selected and measurements were made using a multi-element detector that collected X-rays only in an electronically gated energy interval appropriate for fluorescence X-rays of the absorbing element.

Crystalline standards containing V or Cr at different valences (from V(III) to V(V), Cr(III) and Cr(VI)) were also analyzed. The spectra of standard compounds were collected in the transmission mode.

Spectra are averages of several data sets (number of spectra depending on the element content) from the same sample that were processed using standard edge step normalization procedure.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Chemical and mineral composition of BOF slag

Table 1 shows the chemical composition of BOF slag obtained by ICP-AES and ICP-MS measurements. BOF slag is mainly composed of calcium, silicon, iron and manganese and contains also Cr and V “potential toxic elements” present as traces. The combined results of chemical analyses, XRD and EDS micro-analyses enabled the identification and characterization of four principal phases within BOF slag (Fig. 1):

– β-dicalciumsilicate ($Ca_2SiO_4$) as large grains, containing a solid solution of $Ca_3P_2O_8$ (1).

- Calcium ferrite: $Ca_2Fe_2O_5$, containing Ti et Al and $CaFeO_2$ (2).

- Solid solution rich in iron ((Fe, Mn, Mg, Ca)O). XRD spectrum of this phase is close to wustite (FeO) spectrum lines [5] (3).

- Calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$) formed from quick lime hydration and calcite ($CaCO_3$) from hydrated lime during ageing (atmospheric carbonation).

### 3.2 Cr and V release

The Cumulative Leaching Efficiencies (CLE) of V and Cr from sample of BOF slag were obtained from the total content of V and Cr in the sample (in $\mu g.g^{-1}$ sample), the total eluate content of V and Cr at the end of the leaching procedure (in $\mu g.litre^{-1}$ eluate) and the L/S ratio (in $litre.g^{-1}$). Leaching results show little Cr release, while vanadium is significantly released (Fig. 2). Thus, in terms of environmental impact, V is the most critical element. In spite of its relatively high concentration, Cr does not involve negative impacts. It shows that the total concentration is not sufficient for environmental impact assessment.

### 3.3 Cr and V speciation within initial and leached BOF slag

*3.3.1 Chromium K-edge XANES spectra*

The Cr(III) and Cr(VI) oxidation states in solids can be readily distinguished in chromium XANES spectra by the intensity of the pre-edge peak [24]. As shown in figure 3, the pre-edge peak is generally very weak (typically less than 0.05 times the edge step in normalized spectra) for trivalent chromium, whereas the pre-edge peak is usually almost as intense as the edge-step for hexavalent chromium. This prominent pre-edge peak is due to a 1s to 3d electronic transition, that is a forbidden transition for octahedral Cr(III) which has a center of symmetry. However it is allowed for the non-centro symmetric tetrahedral Cr(VI) molecule due to mixing of Cr(3d) and Cr(4p) orbitals. This difference in the height of the pre-edge peak has been used as the basis for a direct and non destructive method for the determination of chromium oxidation states [24-27].

Figure 4 shows normalized XANES spectra recorded at Cr K-edge for samples of BOF slag. The absence of pre-edge peak indicates that chromium is present in octahedral coordination and in the trivalent form (the less mobile and less toxic form), and that its speciation does not change during leaching or natural ageing.

*3.3.2 Vanadium K-edge XANES spectra*

Figure 5 shows normalized V K-edge XANES spectra for vanadium standards and BOF slag samples. The edge energy ($E_i$) of each sample was measured at half way normalized-edge step, i.e. where the absorption is equal to 0.5. The X-ray edge energy (at half way) of V standards displays a positive shift with increasing oxidation state of V (Figures 5&6). The observed V K-edge energy shifts are consistent with those reported in the literature [28]. Thus the vanadium edge is a clear signature of its oxidation state. This method was followed because the energy values measured at half way up the edge step appear to be more dependent on the overall edge energy and a more accurate determination of the vanadium valence [29-34]. The experimental error on the energy measurement is ± 0.05 eV.

Figure 5 shows the correlation between the edge energy and the oxidation state obtained from seven V standards. The error on the valence determination (± 0.3) is due to the method and the edge energy differences of V standards at the same valence (due to their geometry). An analysis of the energy position of the edge reveals that V is predominantly present in the +4 oxidation state in steel slag (bulk oxidation state of 4.1). It also indicates that the average oxidation state of vanadium in BOF slag seems to decrease during leaching at pH 5 (3.9) and to increase during natural ageing (4.3). Thus V seems to become oxidized to the pentavalent form (the most toxic form) during natural ageing.

Standard bulk XAS technique probes an area of several square millimetres and provides information on the average local chemical environment. Thus, where an element is present at more than one oxidation state, bulk XANES will detect only the average valence in the bulk sample. And the altered layer of leached slag is only of a few 100 µm. Consequently, minor changes in V oxidation state may not be easily detected with bulk analyses. Since we detect a V oxidation state variation, it shows that changes at the local scale are significant. µ-XANES

spectroscopy using a microfocused beam will be the appropriate mean for precisely detecting local valence variation.

## Conclusion

The results of the multiple scale structural study allowed to describe the main mineral phases composing BOF slag. The leaching tests showed that little Cr is released, and therefore not mobile. XANES investigations at Cr K-edge agreed with this result because they showed that Cr is present in BOF slag in the trivalent form, the less mobile and less toxic one, and remains in this form during leaching. Unlike Cr, V is significantly released and predominantly present in BOF slag in the +4 oxidation state (one of the toxic forms). Moreover vanadium seems to become reduced during leaching at pH 5 and to become oxidized to the pentavalent form (the most toxic) during natural ageing. However analyses were performed on the bulk and the results obtained are averaged. These observations need to be confirmed by local structural analyses in the altered zone (µ-fluorescence X and µ-XANES cartographies). This work shows the relatively high release of V within BOF steel slag during acid leaching and gives some first keys to understand its comportment (especially on its oxidation state evolution).

**Acknowledgements**

We thank ADEME (the French Agency for Environment and Energy Management) and INERIS (the French Institute of Industrial Environment and Risks) for supporting this work. We also thank LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées) to provide us with BOF steel slag samples.

## References

[1] Geiseler, J., Use of steelworks slag in Europe, Waste Management 16 (1996) 59-63.

[2] Shen, H. and Forssberg, E., An overview of recovery of metals from slags, Waste Management 23 (2003) 933-949.

[3] Alexandre, J. and Boudonnet, J. Y., Les laitiers d'aciérie LD et leurs utilisations routières, Laitiers sidérurgiques 75 (1993) 57-62.

[4] Proctor, D. M., Fehling, K. A., Shay, E. C., Wittenborn, J. L., Avent, C., Bigham, R. D., Connolly, M., Lee, B., Shepker, T. O. and Zak, M. A., Physical and chemical characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace steel industry slags, Enviro.Sci.Technol. (2000) 1576-1582.

[5] Chavepeyr, G., Dumortier, C., Gohy, C., Levert, J. M. and Riquier, Y., Etude de la composition minéralogique des scories LD, Silicates industriels, Belg 44 (1979) 217-33.

[6] Motz, H. and Geiseler, J., Products of steel slags an opportunity to save natural resources, Waste Management 21 (2001) 285-293.

[7] van der Sloot, H. A., Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification, Waste Management 16 (1996) 65-81.

[8] Motz, H. and Geiseler, J., Products of steel slags an opportunity to save natural resources, Waste Management 21 (2001) 285-293.

[9] van der Sloot, H. A., Comans, R. N. J. and Hjelmar, O., Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils, The Science of The Total Environment 178 (1996) 111-126.

[10] Benard, A., Le plomb et le chrome dans les ciments : spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, thesis in Géosciences de l'environnement at Université d'Aix-Marseille III, 2003.

[11] Rose, J., Bénard, A., Susini, J., Borschneck, D., Hazemann, J.L., Cheylan, P., Vichot, A., Bottero, J.Y., First insights of Cr speciation in leached Portland cement using X-ray spectromicroscopy, Environmental Science and Technologies 37 (2003) 4864 - 4870.

[12] McNear, D. H., Tappero, R. and Sparks, D. L., Shining light on metals in the environment, Elements 1 (2005) 211-216.

[13] Fendorf, S. E., Surface reactions of chromium in soils and waters, Geoderma 67 (1995) 55-71.

[14] Rai, D., Eary, L. E. and Zachara, J. M., Environmental chemistry of chromium, The Science of The Total Environment 86 (1989) 15-23.

[15] Peacock, C. L. and Sherman, D. M., Vanadium(V) adsorption onto goethite ([alpha]-FeOOH) at pH 1.5 to 12: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy, Geochimica et Cosmochimica Acta 68 (2004) 1723-1733.

[16] Wanty, R. B. and Goldhaber, M. B., Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks, Geochimica et Cosmochimica Acta 56 (1992) 1471-1483.

[17] Pyrzynska, K. and Wierzbicki, T., Determination of vanadium species in environmental samples, Talanta 64 (2004) 823-829.

[18] Hopkins, L. L., Jr and Mohr, H. E., Proceedings: Vanadium as an essential nutrient, Federation Proceedings 33 (1974) 1773-1775.

[19] Schwartz, K. and Milne, D. B., Growth effects of vanadium in the rat, Science (1971) 426-428.

[20] Sabbioni, E., Kueera, J., Pietra, R. and Vesterberg, O., A critical review on normal concentrations of vanadium in human blood, serum, and urine, Science of The Total Environment 188 (1996) 49-58.

[21] Barceloux, D. G., Vanadium, Journal Of Toxicology. Clinical Toxicology 37 (1999) 265-278.

[22] Sabbioni, E., Pozzi, G., Devos, S., Pintar, A., Casella, L. and Fischbach, M., The intensity of vanadium(V)-induced cytotoxicity and morphological transformation in BALB/3T3 cells is dependent on glutathione-mediated bioreduction to vanadium(IV), Carcinogenesis 14 (1993) 2565-2568.

[23] Fällman, A.-M. and Aurell, B., Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden, Science of The Total Environment 178 (1996) 71-84.

[24] Peterson, M. L., Brown, J., Gordon E. and Parks, G. A., Quantitative determination of chromium valence in environmental samples using XAFS spectroscopy, Proc.Mater.Res.Soc.Spring Mtg. San Francisco (1996) 75-80.

[25] Bajt, S., Sutton, S. R. and Delaney, J. S., X-ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES), Geochimica et Cosmochimica Acta 58 (1994) 5209-5214.

[26] Hansel, C. M., Wielinga, B. W. and Fendorf, S., Structural and compositional evolution of Cr/Fe solids after indirect chromate reduction by dissimilatory iron-reducing bacteria, Geochimica et Cosmochimica Acta 67 (2003) 401-412.

[27] Huggins, F. E., Najih, M. and Huffman, G. P., Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy, Fuel 78 (1999) 233-242.

[28] Shaffer, R. E., Cross, J. O., Rose-Pehrsson, S. L. and Elam, W. T., Speciation of Cr in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration, Analytica Chimica Acta 442 (2001) 295-304.

[29] Rossignol, C. and Ouvrard, G., General behavior upon cycling of LiNiVO4 as battery electrode, Journal of Power Sources 97-98 (2001) 491-493.

[30] Mansour, A. N., Smith, P. H., Baker, W. M., Balasubramanian, M. and McBreen, J., In situ XAS investigation of the oxidation state and local structure of vanadium in discharged and charged V2O5 aerogel cathodes, Electrochimica Acta 47 (2002) 3151-3161.

[31] Rodella, C. B. and Mastelaro, V. R., Structural characterization of the V2O5/TiO2 system obtained by the sol-gel method, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 833-839.

[32] Denis, S., Baudrin, E., Orsini, F., Ouvrard, G., Touboul, M. and Tarascon, J.-M., Synthesis and electrochemical properties of numerous classes of vanadates, Journal of Power Sources 81-82 (1999) 79-84.

[33] Haskel, D., Islam, Z., Lang, J., Kmety, C. and Srajer, G., Local structure order in the disordered vanadium tetracyanoethylene room-temperature, Physical Review B70 (2004) 054422.

[34] McKeown, D. A., Muller, I. S., Matlack, K. S. and Pegg, I. L., X-ray absorption studies of vanadium valence and local environment in borosilicate waste glasses using vanadium sulfide, silicate, and oxide standards, Journal of Non-Crystalline Solids 298 (2002) 160-175.

## Figure legends

Figure 1. SEM photography of a BOF slag polished section (grains > 2 mm)

Figure 2. Release of Cr and V from BOF steel slag during $pH_{stat}$ test (pH=5, L/S=30)

Figure 3. Normalized K-Cr XANES spectra for Cr standards: $K_2Cr^{VI}{}_2O_7$ and $Cr^{III}{}_2O_3$

Figure 4. Normalized K-Cr XANES spectra for BOF slag samples (> 2 mm)

Figure 5. V K-edge normalized XANES spectra for V standards and BOF slag samples

Figure 6. Position of the absorption edge of vanadium vs its oxidation state

## Table legends

Table 1. Chemical composition of the BOF slag studied

| | Major Component (%) | | | | | | | | Traces (g/kg) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CaO | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | MnO | MgO | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ | $P_2O_5$ | $Cr_2O_3$ | $V_2O_3$ |
| BOF-slag | 41.3 | 31.2 | 12.5 | 6.1 | 4.3 | 2.4 | 0.8 | 1.1 | 0.35 | 0.10 |

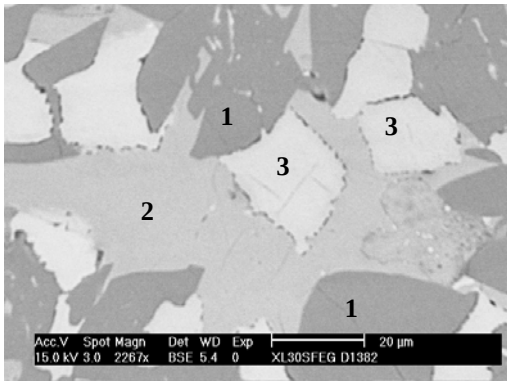



*Figure 1. SEM photography of a BOF slag polished section (grains > 2 mm)*

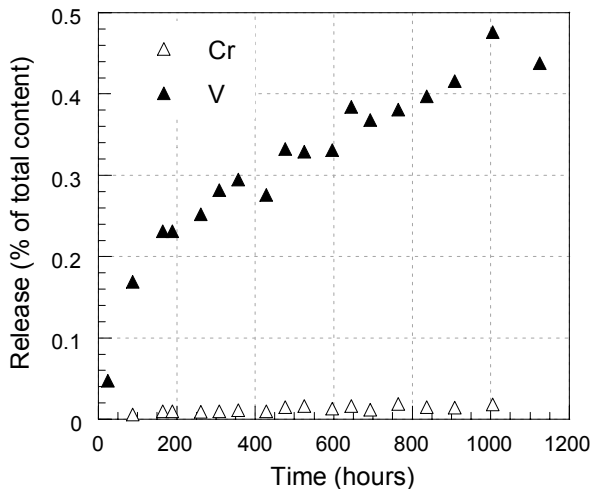



*Figure 2. Release (% CLE) of Cr and V from BOF steel slag during pHstat test (pH=5, L/S=30, grains > 2* mm).

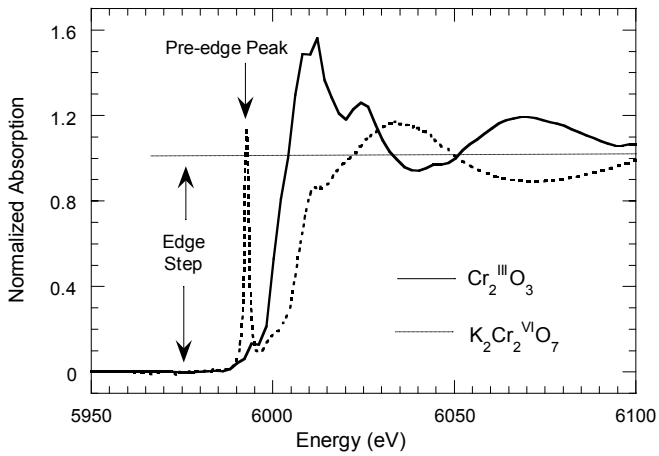



*Figure 3. Normalized K-Cr XANES spectra for Cr standards: $K_2Cr^{VI}{}_2O_7$ and $Cr^{III}{}_2O_3$*

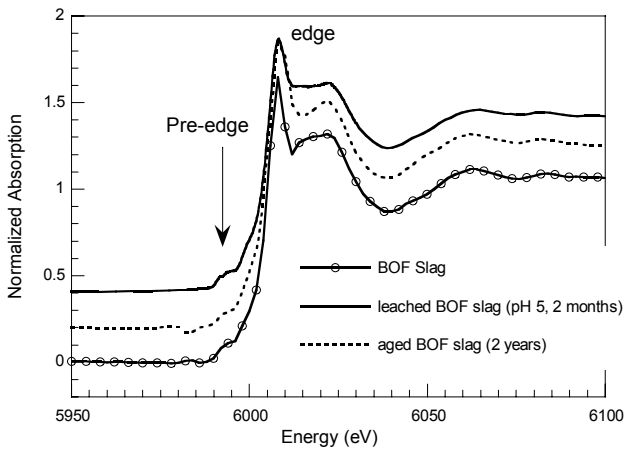



*Figure 4. Normalized K-Cr XANES spectra for BOF steel slag samples (> 2 mm)*

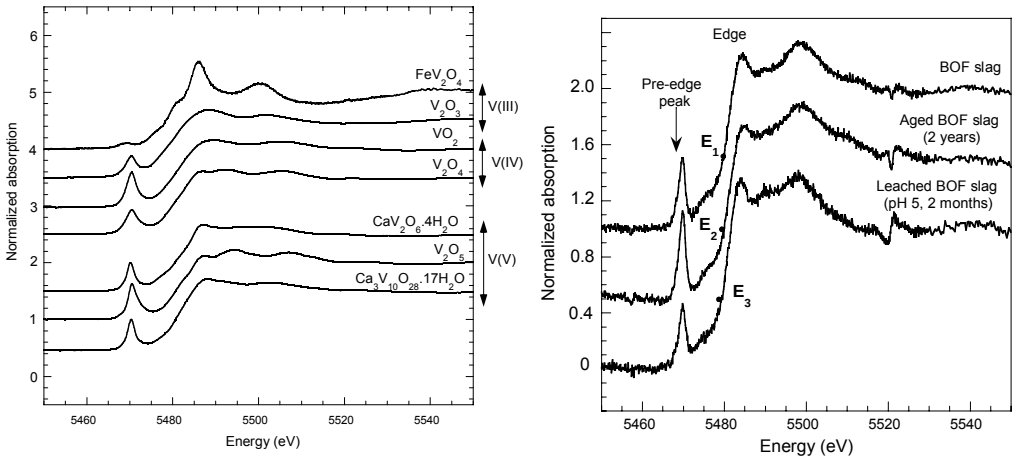



*Figure 5. V K-edge normalized XANES spectra for V standards and BOF slag samples*

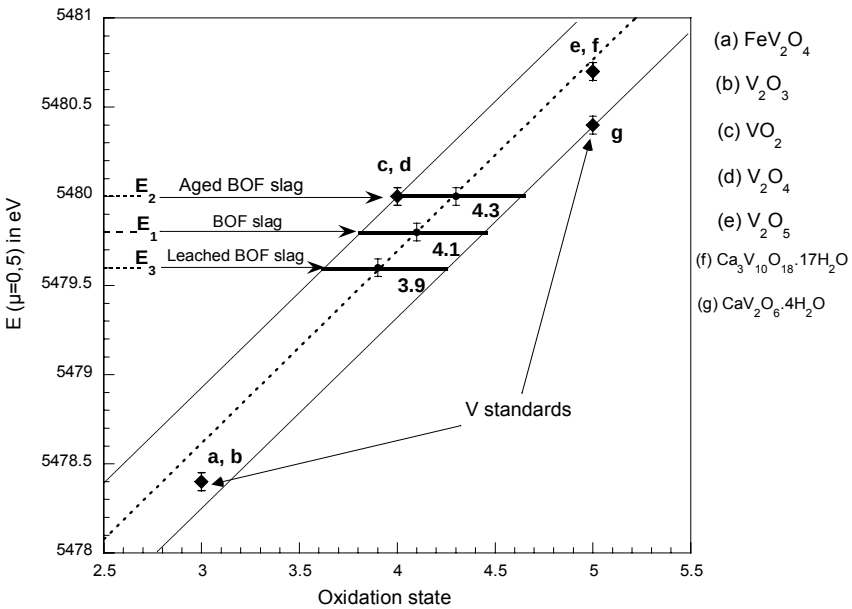



*Figure 6. Position of the absorption edge of vanadium vs. its oxidation state*

# ANNEXE 3

# DIFFRACTOGRAMMES RX

# ANNEXE 3 : DIFFRACTOGRAMMES RX

Phases primaires :

AF : Brownmillerite ($Ca_2Fe_{2-x}Al_xO_5$)

F : Sreboldoskite ($Ca_2Fe_2O_5$)

S : Larnite ($\beta$-$Ca_2SiO_4$)

W : Wustite (FeO)

Ca : Calcite ($CaCO_3$)

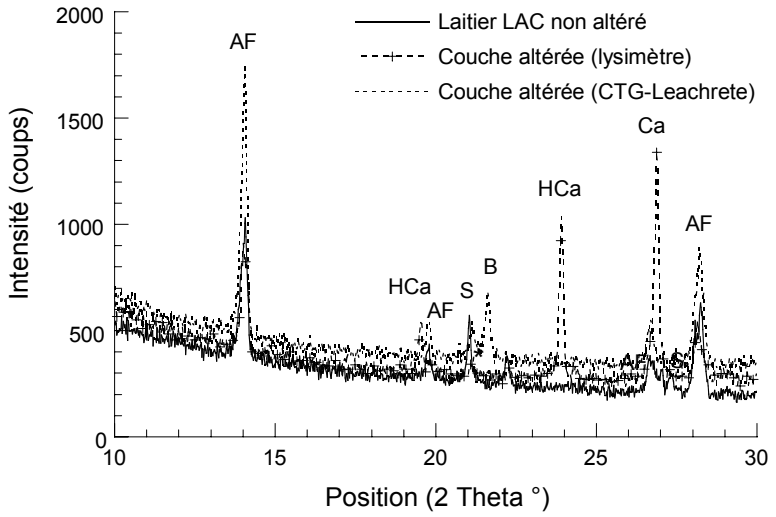
Phases secondaires :

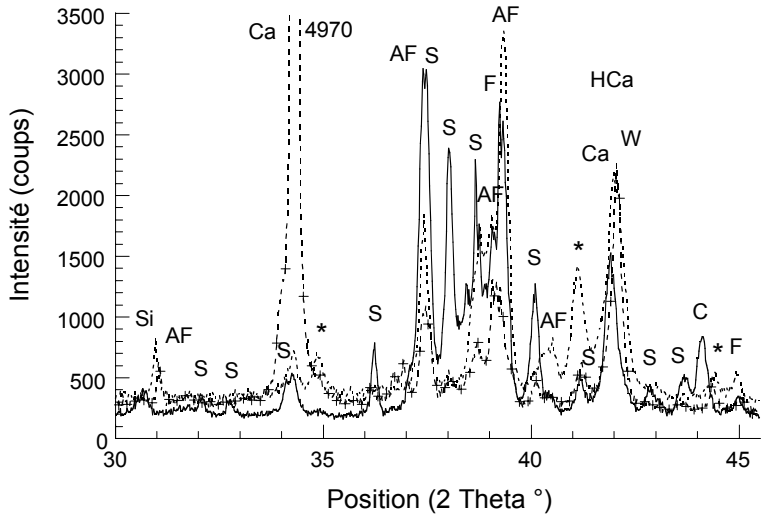
HCa : Monohydrocalcite ($CaCO_3$, $H_2O$)

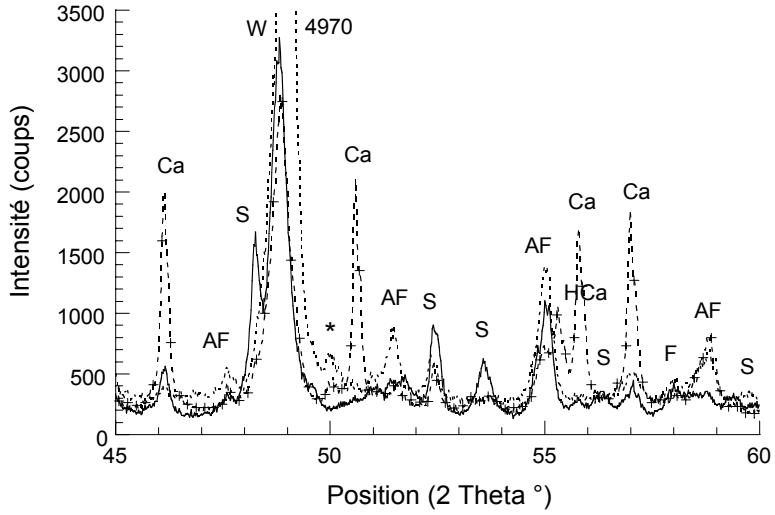
Si : Quartz synthétique ($SiO_2$)

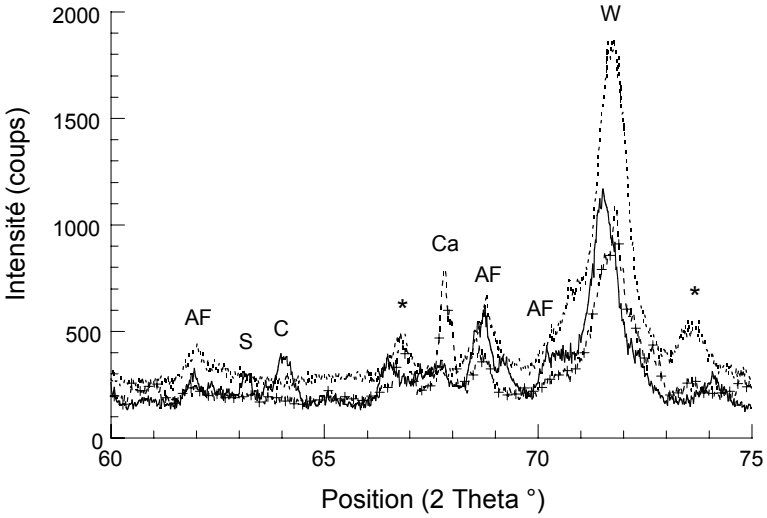
B : Brucite ($Mg(OH)_2$)

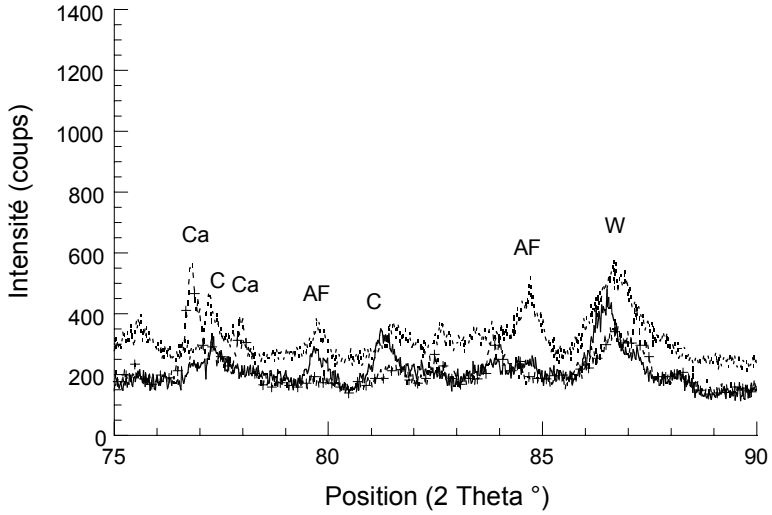
* : Phase de type spinelle ($X^{3+}Y^{2+}O_4$)




Intensité (coups)
Position (2 Theta °)
W
4970
Ca
S
AF
*
HCa
F


Intensité (coups)
Position (2 Theta °)
W
Ca
AF
S
C
*


Intensité (coups)
Position (2 Theta °)
Ca
C
AF
W

# ANNEXE 4

# FICHIERS D’ENTREE DE CHESS

# ANNEXE 4 : FICHIERS D'ENTREE DE CHESS

a) Extrait de la base de données CHESS (*slag_pc.tdb)*

b) Etat de saturation des éluats des tests de lixiviation statique

c) Test de lixiviation statique à rapport L/S 10 et 100

d) Lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete

e) Altération en lysimètre

a. Extrait du fichier *slag-pc.tdb (base de données)*

```
#================================================#
#                    minerals                    #
#================================================#
minerals {
# Mineraux introduits pour les besoins de l'etude
# 1/ Mineraux primaires
  Ca2Fe1.4Al0.6O5 {
    composition = -10 H[+], 5 H2O, 2 Ca[2+], 1.4 Fe[3+], 0.6 Al[3+]
    logK = -65.18(25)
    vol.weight = 3859 kg/m3
  }
  Brownmillerite {
    composition = -10 H[+], 1 Al[3+], 1 Fe[3+], 2 Ca[2+], 5 H2O
    logK = -70.25(25)
    vol.weight  = 3730.14 kg/m3
  }
  Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
    composition = -9.964 H[+], 4.982 H2O, 2 Ca[2+], 1.363 Fe[3+], 0.6
Al[3+], \
                  0.013 Cr[3+], 0.018 VO[2+]
    logK = -65.2(25)
    vol.weight = 3859 kg/m3
  }
  Fe0.4Mn0.3Mg0.3O {
    composition = -2 H[+], 0.4 Fe[2+], 0.3 Mn[2+], 0.3 Mg[2+], 1 H2O
    logK = -17.66(25)
    vol.weight = 5116 kg/m3
  }
  Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O {
    composition = -2.015 H[+], 0.385 Fe[2+], 0.3 Mn[2+], 0.3 Mg[2+], 1 H2O,
0.015 Cr[3+]
    logK = -17.66(25)
    vol.weight = 5116 kg/m3
  }
# 2/ Mineraux secondaires
  Al(OH)3(am) {
    composition = 1 Al[3+], 3 H2O, -3 H[+]
    logK = -12.1946(0), -10.3800(25), -8.2971(60), -6.3952(100)
  }
# (CSH obtenus a partir des donnees de Stronach et Glasser)
  CSH08 {
    composition = -1.6 H[+], 0.8 Ca[2+], 1 SiO2(aq), 1.6 H2O
    logK = -11.07
    vol.weight = 2230 kg/m3
  }
  CSH11 {
    composition = -2.2 H[+], 1.1 Ca[2+], 1 SiO2(aq), 2.2 H2O
    logK = -16.69
    vol.weight = 2230 kg/m3
  }
  CSH18 {
    composition = -3.6 H[+], 1.8 Ca[2+], 1 SiO2(aq), 3.6 H2O
    logK = -32.58
    vol.weight = 2230 kg/m3
  }
# (CSH obtenus a partir de Kulik and Kersten, 2001)
  CSH0.8 {
    composition = -3.6 H[+], 1.8 Ca[2+], 2.3 SiO2(aq), 5.4 H2O
    logK = -24.19(25)
```

```
     vol.weight = 2230 kg/m3
   }
  CSH1.1 {
    composition = -2.2 H[+], 1.1 Ca[2+], 1.0 SiO2(aq), 3.1 H2O
    logK = -16.82(25)
    vol.weight = 2230 kg/m3
  }
  CSH1.7 {
    composition = -3.4 H[+], 1.7 Ca[2+], 1.0 SiO2(aq), 4.3 H2O
    logK = -29.20(25)
    vol.weight = 2230 kg/m3
  }
  Fe(OH)3(am) {
    composition = -3 H[+], 1 Fe[3+], 3 H2O
    logK = -5
  }
  Fe(OH)3(mcr) {
    composition = -3 H[+], 1 Fe[3+], 3 H2O
    logK = -3
  }
  Hydrogarnet {
    composition = -12 H[+], 2 Al[3+], 3 Ca[2+], 6 H2O
    logK = -78.9437(25), -72.06(50), -64.08(85)
    vol.weight  = 3037.93 kg/m3
  }
  Hydrotalcite {
    composition = -14 H[+], 2 Al[3+], 4 Mg[2+], 10 H2O
    logK = -73.8
    vol.weight  = 2060 kg/m3
  }

# 4/ Mineraux fictifs
  CO2-res {
    composition = -1 H2O, 1 H[+], 1 HCO3[-]
    logK = 11.3(25)
  }
# 5/ Mineraux au vanadium complementaires de Minteq
  V2O4 {
    composition = -2 H[+], 1 VO[2+], 1 H2O
    logK = -5.2140(0), -4.2700(25), -3.1864(60), -2.1969(100)
    vol.weight = 4339.02 kg/m3
  }
  V2O5 {
    composition = -1 H[+], 1 VO2[+], 0.5 H2O
    logK = .4409(0), .7200(25), 1.0404(60), 1.3329(100)
  }
  VO(OH)2 {
    composition = -2 H[+], 1 VO[2+], 2 H2O
    logK = -5.8501(25)
  }
```

b. Etat de saturation des éluats des tests de lixiviation statique

*# Test statique (rapport L/S de 10)*

```
pH = 11.84
Eh = 0.035 V

total CO3[2-] = 1e-5 mol/l
total Mg[2+] = 5 ug/l
total Mn[2+] = 15 ug/l
total Fe[2+] = 30 ug/l
total Cr[3+] = 50 ug/l
total Al[3+] = 1170 ug/l
total SiO2(aq) = 15 mg/l
total Ca[2+] = 164 mg/l
total VO4[3-] = 100 ug/l

redox = enabled
precipitation = disabled
exclude colloids, CrO4[3-]

database = ../slag_pc.tdb

output-filename = LS10solution_SI.out
report = full
verbose = enabled
```

*Test statique (rapport L/S de 100)*

```
pH = 11.45
Eh = 0.07 V

total CO3[2-] = 1e-5 mol/l
total Fe[2+] = 10 ug/l
total Mg[2+] = 70 ug/l
total Cr[3+] = 10 ug/l
total SiO2(aq) = 38 mg/l
total Ca[2+] = 70 mg/l
total VO4[3-] = 280 ug/l
total Mn[2+] = 5 ug/l
total Al[3+] = 530 ug/l

redox = enabled
precipitation = disabled
exclude colloids, CrO4[3-]

database = ../slag_pc.tdb

output-filename = LS100solution_SI.out
report = full
verbose = enabled
```

c. Test de lixiviation statique à rapport L/S 10 et 100

```
volume = 1000 ml

fix H2O
pH = 7

tot Ca[2+] = 1e-10 mol/l
tot Mg[2+] = 1e-10 mol/l
tot SiO2(aq) = 1e-10 mol/l
tot Mn(OH)2(aq) = 1e-10 mol/l
tot AlO2[-] = 1e-10 mol/l
tot VO3OH[2-] = 1e-10 mol/l

# Rapport L/S = 10

mineral Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 = 7 g, surface = 0.0037 m2/g
mineral Calcite = 1 g, surface = 0.0055 m2/g
mineral Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O = 6 g, surface = 0.0025 m2/g
mineral Larnite = 17 g, surface = 0.0045 m2/g
mineral Lime = 2.3 g, surface = 0.0045 m2/g

mineral Larnite2 = 0.34 g, surface = 2 m2/g
mineral Lime2 = 0.046 g, surface = 2 m2/g
mineral Fe(OH)3(mcr) = 1e-5 g

kinetics of Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
  area = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  inhibit {
    species = Fe(OH)3(mcr)
    half-sat = 0.000005
    power1 = 2
  }

# Rapport L/S = 100

mineral Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 = 0.7 g, surface = 0.0037 m2/g
mineral Calcite = 0.1 g, surface = 0.0055 m2/g
mineral Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O = 0.6 g, surface = 0.0025 m2/g
mineral Larnite = 1.7 g, surface = 0.0045 m2/g
mineral Lime = 0.23 g, surface = 0.0045 m2/g

mineral Larnite2 = 0.034 g, surface = 2 m2/g
mineral Lime2 = 0.0046 g, surface = 2 m2/g
mineral Fe(OH)3(mcr) = 1e-5 g

kinetics of Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
  area = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  inhibit {
    species = Fe(OH)3(mcr)
    half-sat = 0.0001
    power1 = 2
```

```
 kinetics of Calcite {
   area = Calcite
  rate = 1e-6 mol/m2/sec
  y-term, species = Calcite
}
kinetics of Calcite {
  area = Calcite
  rate = -1e-6 mol/m2/sec
  y-term, species = Calcite
}

kinetics of Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O {
  area = Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O
  rate = -1e-9 mol/m2/sec
  y-term, species = Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O
}
kinetics of Larnite {
  area = Larnite
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Larnite
}
kinetics of Larnite2 {
  area = Larnite2
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Larnite2
}
kinetics of Lime {
  area = Lime
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Lime
}
kinetics of Lime2 {
  area = Lime2
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Lime2
}
kinetics of Chromite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Chromite
}
kinetics of Chromite {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Chromite
}
kinetics of CSH0.8 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = CSH0.8
}
kinetics of CSH0.8 {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = CSH0.8
}
```

```
 kinetics of CSH1.1 {
   rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = CSH1.1
}
kinetics of CSH1.1 {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = CSH1.1
}
kinetics of CSH1.7 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = CSH1.7
}

kinetics of CSH1.7 {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = CSH1.7
}
kinetics of Manganite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Manganite
}
kinetics of Manganite {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Manganite
}
kinetics of Portlandite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Portlandite
}
kinetics of Portlandite {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Portlandite
}
kinetics of Diaspore {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Diaspore
}
kinetics of Diaspore {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l # rapport L/S = 10
  surface = 0.01 m2/l # rapport L/S = 100
  y-term, species = Diaspore
```

```
 database = ../slag_pc.tdb
 exclude minerals, colloids, CrO4[3-]
redox = enabled

include Brucite, Gibbsite, Portlandite, Diaspore
include Fe(OH)3(mcr), Magnetite, Manganite
include CSH0.8, CSH1.1, CSH1.7, Monohydrocalcite
include Chromite, Hausmannite, Quartz
precipitation = disabled of Hausmannite

bring time to 15 days
samples = 15
select time in d
select pH
select Eh in V
select aqueous{Ca[2+]}, aqueous{Mg[2+]}, aqueous{SiO2(aq)} in mg/l
select aqueous{Fe[2+]}, aqueous{Al[3+]}, aqueous{CrO4[2-]} in ug/l
select aqueous{Mn[2+]}, aqueous{VO[2+]} in ug/l
select minerals in g/l

report = full
output = LS10solid_v35_pel
```

d. Test de lixiviation dynamique en CTG-Leachcrete

```
volume = 1.24 l

fix H2O
pH = 7

tot Ca[2+] = 1e-10 mol/l
tot Mg[2+] = 1e-10 mol/l
tot SiO2(aq) = 1e-10 mol/l
tot Mn(OH)2(aq) = 1e-10 mol/l
tot AlO2[-] = 1e-10 mol/l
tot VO3OH[2-] = 1e-10 mol/l

mineral Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 = 13 g, surface = 3.1e-4 m2/g
mineral Calcite = 1.9 g, surface = 4.6e-4 m2/g
mineral Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O = 11.2 g, surface = 2e-4 m2/g
mineral Larnite = 31.6 g, surface = 3.8e-4 m2/g
mineral Lime = 4.4 g, surface = 3.7e-4 m2/g
mineral Magnetite = 0.01 g/l
mineral Fe(OH)3(mcr) = 0.01 g/l


mineral CSH0.8 = 0 g/l, surface = 0.01 m2/l
mineral CSH1.1 = 0 g/l, surface = 0.01 m2/l
mineral CSH1.7 = 0 g/l, surface = 0.01 m2/l
mineral Chromite = 0 g/l, surface = 0.01 m2/l
mineral Manganite = 0 g/l, surface = 0.01 m2/l
mineral Portlandite = 0 g/l, surface = 0.01 m2/l
mineral Diaspore = 0 g/l, surface = 0.01 m2/l

kinetics of Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
  rate = 5e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of Calcite {
  rate = 1e-6 mol/m2/sec
}
kinetics of Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O {
  rate = 1e-9 mol/m2/sec
}
kinetics of Larnite {
  rate = 5e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of Lime {
  rate = 5e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of CSH0.8 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of CSH1.1 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of CSH1.7 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of Chromite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of Manganite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
```

```
 }
 kinetics of Portlandite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
}
kinetics of Diaspore {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
}

database = ../slag_pc.tdb
exclude minerals, colloids, CrO4[3-]
redox = enabled

include Brucite, Gibbsite, Portlandite, Diaspore
include Fe(OH)3(mcr), Ferrite-CaAl, Magnetite, Manganite
include CSH0.8, CSH1.1, CSH1.7, Monohydrocalcite
include Chromite, Hausmannite, Quartz
precipitation = disabled of Hausmannite

flush-with {
  volume = 892 l
  fug CO2(g) = 3.7e-4
}

time = 130 days
samples = 1300
select time in d
select pH
select Eh in V
select aqueous{Ca[2+]}, aqueous{Mg[2+]}, aqueous{SiO2(aq)} in mg/l
select aqueous{Fe[2+]}, aqueous{Al[3+]}, aqueous{CrO4[2-]} in mg/l
select aqueous{Mn[2+]}, aqueous{VO[2+]} in mg/l
select mineral{Ca[2+]}, mineral{Mg[2+]}, mineral{SiO2(aq)} in mg/l
select mineral{Fe[2+]}, mineral{Al[3+]}, mineral{CrO4[2-]} in mg/l
select mineral{Mn[2+]}, mineral{VO[2+]} in mg/l
select minerals in g/l

report = full
output-filename = soxhlet_pel.out
path-filename = soxhlet_pel.res
```

e. Altération en lysimètre

```
temp = 12 C
volume = 0.055 l
fix H2O
pH = 7

fug O2(g) = 1.2e-37
fix O2(g)

tot Ca[2+] = 1e-10 mol/l
tot Mg[2+] = 1e-10 mol/l
tot SiO2(aq) = 1e-10 mol/l
tot Mn(OH)2(aq) = 1e-10 mol/l
tot AlO2[-] = 1e-10 mol/l
tot VO3OH[2-] = 1e-10 mol/l
tot Cr(OH)4[-] = 1e-10 mol/l

mineral Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 = 42 g, surface = 0.0037 m2/g
mineral Calcite = 6 g, surface = 0.0045 m2/g
mineral Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O = 36 g, surface = 0.0025 m2/g
mineral Larnite = 102 g, surface = 0.0045 m2/g
mineral Lime = 14 g, surface = 0.0045 m2/g

mineral Larnite2 = 2.3 g, surface = 2 m2/g
mineral Lime2 = 0.3 g, surface = 2 m2/g
mineral Magnetite = 0.01 g/l
#mineral Fe(OH)3(mcr) = 0.01 g/l

mineral CO2-res = 100 mol/l

# calculé 1
kinetics of Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
  area = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
}
# calculé 2
kinetics of Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805 {
  area = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Ca2Fe1.6Al0.6Cr0.013V0.01805
  inhibit {
    species = Fe(OH)3(mcr)
    half-sat = 0.00001
    power1 = 2
  }
}

kinetics of Calcite {
  area = Calcite
  rate = 1e-6 mol/m2/sec
  y-term, species = Calcite
}
kinetics of Calcite {
  area = Calcite
  rate = -1e-6 mol/m2/sec
  y-term, species = Calcite
}
kinetics of Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O {
  area = Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O
```

```
   rate = -1e-9 mol/m2/sec
   y-term, species = Fe0.385Mn0.3Mg0.3Cr0.015O
}
kinetics of Larnite {
  area = Larnite
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Larnite
}
kinetics of Larnite2 {
  area = Larnite2
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Larnite2
}
kinetics of Lime {
  area = Lime
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Lime
}
kinetics of Lime2 {
  area = Lime2
  rate = -5e-8 mol/m2/sec
  y-term, species = Lime2
}
kinetics of CO2-res {
  surface = 1 m2/l
  rate = -1e-7 mol/m2/sec
  y-term, species = CO2-res
}
kinetics of O2-res {
  surface = 1 m2/l
  rate = -6e-5 mol/m2/sec
  y-term, species = O2-res
}
kinetics of CSH0.8 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = CSH0.8
}
kinetics of CSH0.8 {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = CSH0.8
}
kinetics of CSH1.1 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = CSH1.1
}
kinetics of CSH1.1 {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = CSH1.1
}
kinetics of CSH1.7 {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = CSH1.7
}
kinetics of CSH1.7 {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.01 m2/l
```

```
   y-term, species = CSH1.7
 }
kinetics of Chromite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = Chromite
}
kinetics of Chromite {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = Chromite
}
kinetics of Manganite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = Manganite
}
kinetics of Manganite {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = Manganite
}
kinetics of Portlandite {
  rate = 1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = Portlandite
}
kinetics of Portlandite {
  rate = -1e-8 mol/m2/sec
  surface = 0.1 m2/l
  y-term, species = Portlandite
}

database = ../slag_pc.tdb
exclude minerals, colloids, CrO4[3-]
redox = enabled

include Brucite, Diaspore, Gibbsite, Portlandite
include Fe(OH)3(mcr), Magnetite, Manganite
include CSH0.8, CSH1.1, CSH1.7, Monohydrocalcite
include Chromite, Hausmannite, Quartz
precipitation = disabled of Hausmannite

correction-model = b-dot
solvent = helgeson

flush-with {
  volume = 8.63 l
  temp = 12 C
  fug CO2(g) = 3.7e-4
  pH = 5.9
  tot Ca[2+] = 1e-10 mol/l
  tot Mg[2+] = 1e-10 mol/l
  tot SiO2(aq) = 1e-10 mol/l
  tot Mn(OH)2(aq) = 1e-10 mol/l
  tot AlO2[-] = 1e-10 mol/l
  tot VO3OH[2-] = 1e-10 mol/l
  tot Cr(OH)4[-] = 1e-10 mol/l
}
duration = 640 days
samples = 6400
```

```
 select time in d
 select pH
select Eh in V
select aqueous{Ca[2+]}, aqueous{Mg[2+]}, aqueous{SiO2(aq)} in mg/l
select aqueous{Fe[2+]}, aqueous{Al[3+]}, aqueous{CrO4[2-]} in ug/l
select aqueous{Mn[2+]}, aqueous{VO[2+]} in ug/l
select mineral{Ca[2+]} in mg/l
select mineral{CrO4[2-]} in ug/l
select mineral{VO[2+]} in ug/l
select minerals in g/l
select SI{Monohydrocalcite}

report = full
output = lysi_flush_v35_pel_corr
```