



HAL
open science

Etude du conglomérat dépôt calcomagnésien,scories : formation, propriétés et applications

Jordan Prevot

► **To cite this version:**

Jordan Prevot. Etude du conglomérat dépôt calcomagnésien,scories : formation, propriétés et applications. Génie chimique. Université de Nouvelle Calédonie, 2020. Français. NNT : 2020NCAL0004 . tel-03703464

HAL Id: tel-03703464

<https://theses.hal.science/tel-03703464v1>

Submitted on 24 Jun 2022

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.

Ecole doctorale du Pacifique
Université de la Nouvelle-Calédonie
Institut des Sciences Exactes et Appliquées (ISEA) (EA 7484)

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Jordan PREVOT

Pour l'obtention du grade de docteur de l'Université de la Nouvelle-Calédonie

Discipline : Chimie de l'environnement

***Etude du conglomérat dépôt calcomagnésien/scories :
formation, propriétés et applications.***

Membres du jury :

Dr. Beate ORBERGER

Maitre de conférence, HDR - Université de Paris Sud GEOPS

Rapporteur

Pr. Otavio GIL

Professeur - Université de Caen-Normandie

Rapporteur

Dr. Peggy GUNKEL-GRILLON

Maitre de conférence, HDR – Université de la Nouvelle-Calédonie

Directrice de thèse

Dr. Marc JEANNIN

Maitre de conférence, HDR - Université de La Rochelle

Directeur de thèse

Pr. Jean-Marc Boyer

Professeur – Université de la Nouvelle-Calédonie

Examineur

Pr. Hamid AMIR

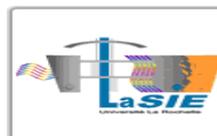
Professeur – Université de la Nouvelle-Calédonie

Examineur

Dr. Arnaud SERRES

Maitre de conférence – Université de la Nouvelle-Calédonie

Invité



Remerciements

Ces travaux de thèse représentent quatre longues années de recherche, durant lesquelles j'ai été amené à rencontrer de belles personnes, investies ou non dans ce projet.

Tout d'abord, je tenais à remercier mes rapporteurs, Beate et Otavio, pour leurs remarques avisées, qu'il s'agisse du manuscrit, ou de la présentation orale, qui aura représenté un exercice des plus agréables.

A Charlotte, je souhaite exprimer un énoooooorme merci. Tu as été pour moi un guide, une bible, et par-dessus tout une amie. Ton sourire chaleureux me manquera ! De la même manière, un grand merci à Yves, qui a contribué à mon bonheur sur le caillou (malgré les défaites au tennis !). Je tenais aussi à remercier les anciens du PPME, Camille, Jasmine, Zhi, Aurélie, Jannai (toujours présent parmi les meubles), Yann, Paul-Emile (truand) ... pour tous les bons moments passés ensemble.

Thomas, merci beaucoup à toi. Même si nous avons au final peu travaillé ensemble, je garderai un très bon souvenir de notre quotidien au labo ! Monika, je souhaite vivement te remercier, pour toutes les petites questions de labo auxquelles tu as pu répondre, mais aussi pour toutes les analyses effectuées. Merci à Cyrille et Michael pour leur aide lors de mes premiers cours et premières manipulations au MEB.

D'une manière générale, je tenais à remercier tous les membres du PPME/ISEA ayant participé, d'une quelconque manière, à la réussite de ce projet. De la même façon, j'exprime de grands remerciements à toute l'équipe du LaSIE pour leur accueil chaleureux et leur implication lors de ma période rochelaise. Merci à toute la bande de thésards/post-doc, aux techniciens de labo, à Pierre-Yves et Philippe pour leur expertise.

Je tiens à remercier chaleureusement mes directeurs, Peggy et Marc pour toute l'aide apportée sur cette thèse. Vous m'avez aidé sur beaucoup de points, techniques et de forme, et c'était un réel plaisir d'être encadré par vous. Votre expérience et nos relations m'ont permis d'aller jusqu'au bout de cette aventure. Merci de votre patience !

Cette thèse n'aurait pas été la même sans la participation d'Arnaud, c'est pourquoi je tenais à te remercier pour tout ce que tu as pu m'apporter au quotidien. J'ai sincèrement apprécié être encadré par toi, ton franc-parler et ta bonne humeur auront été un atout pour mener à bien ces travaux. Tes compétences techniques et ton point de vue auront permis d'avancer sur bien des points, et j'espère que l'on se retrouvera par chez toi, ou ailleurs !

Enfin, je remercie ma famille, mes amis, et Cassandre, sans qui tout cela n'en serait pas là. Tu es la rencontre qui m'a apportée un équilibre et un soutien indéfectible pendant ces années.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. CONTEXTE DE L'ETUDE	7
I.1 EROSION MARITIME ET METHODES DE PROTECTION	7
I.2 LA PRODUCTION DE SCORIES EN NOUVELLE-CALEDONIE	11
I.3 LES SCORIES, UN GRANULAT VALORISABLE GRACE AU PROCEDE GEORAIL® ?	14
II. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET PRINCIPALES VOIES DE VALORISATION DE SCORIE	16
II.1 PROPRIETES GENERALES DES SCORIES MINIERES	16
II.2 APPLICATIONS CONNUES	18
II.3 CARBONATATION MINERALE	21
II.3.1 GENERALITES	21
II.3.2 CARBONATATION <i>EX SITU</i> PAR VOIE SECHE (GAZ/SOLIDE)	22
II.3.3 CARBONATATION <i>EX SITU</i> PAR VOIE AQUEUSE	23
III. FORMATION DU CONGLOMERAT DEPOT CALCOMAGNESIEN/SEDIMENTS	25
III.1 PRINCIPE DE FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	25
III.1.1 LA PROTECTION CATHODIQUE	26
III.1.2 FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	27
III.2 COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	29
III.2.1 FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONATE DE CALCIUM	29
III.2.2 L'HYDROXYDE DE MAGNESIUM – $Mg(OH)_2$	32
III.3 PARAMETRES INFLUENÇANT LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	33
III.3.1 LE COURANT IMPOSE	33

III.3.2	LES SEDIMENTS	34
III.3.3	LE PH	34
III.3.4	LE TEMPS	36
III.3.5	LA NATURE DU SUBSTRAT METALLIQUE	37
III.4	FORMATION DU CONGLOMERAT : ASSOCIATION ENTRE DEPOT CALCOMAGNESIEN ET GRANULATS	37

IV. OBJECTIFS **39**

BIBLIOGRAPHIE **41**

CHAPITRE II – TECHNIQUES EXPERIMENTALES **50**

I. CONDITIONS DE FORMATION ET DE SYNTHESE DU DEPOT CALCOMAGNESIEN **53**

I.1 LES ELECTRODES **53**

- ELECTRODE DE TRAVAIL 53
- *CONTRE-ELECTRODE* 54

I.2 L'ELECTROLYTE **55**

- I.2.1 EAU DE MER ARTIFICIELLE (EDMA) 55
- I.2.2 EAU DE MER NATURELLE (EDMN) 55

I.3 MONTAGES EXPERIMENTAUX **57**

- I.3.1 EN LABORATOIRE 57
- I.3.2 *IN SITU* 59

I.4 MESURES ELECTROCHIMIQUES **62**

II. TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES **62**

II.1 ANALYSES DES PROPRIETES DE VOLUME ET DE SURFACE **62**

- II.1.1 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 62
- II.1.2 MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN 64
- II.1.3 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 65

II.2 CARACTERISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE **67**

- II.2.1 SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE PAR PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES) 67

II.2.2	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	68
--------	-----------------------------------	----

III. CARACTERISATION SPECIFIQUE DES SCORIES MINIERES **69**

III.1 ANALYSES PHYSIQUES **69**

- TENEUR EN EAU ET DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE 69
- MASSES VOLUMIQUES 70
- COMPACITE GRANULAIRE ET POROSITE 71

III.2 ANALYSES CHIMIQUES **72**

III.2.1 POINT DE CHARGE NULLE 72

III.2.2 COMPOSITION ELEMENTAIRE 72

III.3 INTERACTIONS AVEC LE MILIEU MARIN EXTERIEUR ET COMPORTEMENT DANS LE TEMPS **72**

III.3.1 LIXIVIATION 73

III.3.2 EXTRACTION CINETIQUE 73

III.3.3 VIEILLISSEMENT 74

BIBLIOGRAPHIE **75**

CHAPITRE III – CARACTERISATION DE SCORIES PRODUITES EN NOUVELLE-CALEDONIE **76**

I. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES **79**

I.1 DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE, DENSITE ET ETAT DE SURFACE **79**

I.1.1 GRANULOMETRIE 79

I.1.2 TENEUR EN EAU 80

I.1.3 MASSE VOLUMIQUE ET COMPACITE GRANULAIRE 81

I.1.4 OBSERVATION MICROSCOPIQUE DE LA SURFACE DES GRAINS 82

I.2 COMPOSITION CHIMIQUE **83**

I.3 PRINCIPALES PHASES CRISTALLINE IDENTIFIEES **84**

I.4 CHARGES DE SURFACE **88**

**II. EVALUATION DU RISQUE DE LIBERATION D'ELEMENTS CONSTITUTIFS DES SCORIES
IMMERGEES DANS L'EAU DE MER** **89**

II.1	MODIFICATION DU pH DE L'EAU DE MER EN PRESENCE DE SCORIES	90
II.1.1	SANS RENOUVELLEMENT DE SOLUTION	90
II.1.2	AVEC RENOUVELLEMENT DE LA SOLUTION	92
II.2	EVALUATION DES TENEURS EN ELEMENTS SOLUBLES DANS L'EAU DE MER	95
II.3	ÉVALUATION DU RESERVOIR D'ELEMENTS SOLUBLES PAR EXTRACTION A L'EDTA	96

III. LA CARBONATATION MINERALE DES SCORIES EN EAU DE MER **98**

III.1	PROCESSUS DE CARBONATATION EN MILIEU CONTROLE	99
III.1.1	EXPERIENCES EN EAU DE MER ARTIFICIELLE SANS MAGNESIUM (EDMA-MG)	99
III.1.2	EXPERIENCE EN EAU DE MER ARTIFICIELLE SANS CALCIUM (EDMA-CA)	103
III.2	CARBONATATION DES SCORIES EN MILIEU NATUREL	105
III.2.1	IMMERSION 7 MOIS	105
III.2.2	CARACTERISATION ET TEST A LA COMPRESSION D'UN CONGLOMERAT COLLECTE IN SITU	108

IV. CONCLUSION **111**

BIBLIOGRAPHIE **113**

CHAPITRE IV – FORMATION DU CONGLOMERAT EN LABORATOIRE

SOUS POLARISATION **116**

I. LE DEPOT CALCOMAGNESIEN EN EAU DE MER NATURELLE : TEMOINS SANS SCORIE **119**

I.1	EFFET DE LA DUREE DE POLARISATION SUR LA MASSE DE DEPOT	120
I.2	INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LE DEPOT	124
I.2.1	DETERMINATION DE LA COMPOSITION	124
I.2.2	IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES	127

II. IMPACT DU GRANULAT : COMPARAISON DE CONGLOMERATS FORMES EN PRESENCE DE SCORIES ET DE SABLE **128**

II.1	CARACTERISATION DU SABLE UTILISE	129
II.2	EFFETS SUR LA MASSE DE CONGLOMERAT	133
II.3	EFFETS SUR LA COMPOSITION DES CONGLOMERATS DEPOT/SABLE	136

III. PARAMETRES INFLUENÇANT LA FORMATION DU CONGLOMERAT DEPOT CALCOMAGNESIEN / SCORIES **138**

III.1	INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE	138
III.2	EFFETS DE LA DUREE DE POLARISATION	143
III.2.1	SUR LA MASSE DU CONGLOMERAT	144
III.2.2	SUR LA CINETIQUE DE CROISSANCE DE CONGLOMERAT	148
III.2.3	SUR LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN INCLUS DANS LE CONGLOMERAT	150
III.3	CARACTERISATIONS LOCALES A L'INTERFACE SCORIE/DEPOT CALCOMAGNESIEN	151
III.3.1	OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	151
III.3.2	SPECTROMETRIE μ -RAMAN	155
III.3.3	EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM EN FONCTION DE LA ZONE DE PRECIPITATION	157
III.4	EFFETS DE CYCLES DE POLARISATION SUR LA FORMATION DU CONGLOMERAT	159

IV. CONCLUSION **165**

BIBLIOGRAPHIE **167**

CHAPITRE V – STABILITE DU CONGLOMERAT DEPOT CALCOMAGNESIEN/SCORIES APRES POLARISATION **169**

I. VIEILLISSEMENT EN MILIEU CONTROLE DU CONGLOMERAT DEPOT CALCOMAGNESIEN/SCORIES **171**

I.1	MECANISME DE DISSOLUTION/PRECIPITATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	171
------------	---	------------

I.2	COMPORTEMENT D'UN ECHANTILLON « TEMOIN » DE DEPOT CALCOMAGNESIEN	172
I.2.1	DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE VIEILLISSEMENT ACCELERE	172
I.2.2	EFFET SUR LE PH DE LA SOLUTION	173
I.2.3	CARACTERISATION POST-ESSAI : EVOLUTION DE LA MASSE ET DE LA COMPOSITION	177
I.3	COMPORTEMENT D'UN CONGLOMERAT FORME EN LABORATOIRE	183
I.3.1	EVOLUTION DU PH DE LA SOLUTION	183
I.3.2	EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE ET DE LA COMPOSITION DU DEPOT	185
II.	<u>EXPERIENCES DE VIEILLISSEMENT <i>IN SITU</i> :</u>	190
III.	<u>CONCLUSION</u>	194
	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	196
	<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	198

Introduction

En conséquence de l'acidification croissante des océans et des nombreux aléas climatiques, le littoral océanique, lieu où la majorité des populations vit, subit une érosion de plus en plus forte. Qu'il s'agisse de dunes ou de falaises, le recul du trait de côte est un phénomène dont l'ampleur ne cesse de grandir, avec des conséquences socio-économiques qui peuvent être dramatiques. Dans le Pacifique, cet effet est particulièrement critique pour la multitude d'îles et îlots occupés qui y sont présents. Face à cet enjeu environnemental, des solutions durables doivent être mises en place. Plus qu'une réponse, ce sont des remédiations pérennes qui se doivent d'être développées afin d'endiguer l'érosion et de préserver bon nombre de lieux habités.

Depuis plusieurs années, une solution innovante est notamment envisagée pour limiter le phénomène d'érosion : l'agglomérat calcomagnésien. Ce dernier est un produit formé à partir de sédiment marin et de dépôt calcomagnésien, utilisé comme ciment. Ce dépôt calcomagnésien se forme lors de la protection cathodique d'une structure métallique. Il résulte de l'électrolyse de l'eau de mer sur la structure protégée. Suivant les paramètres électriques choisis on peut alors contrôler la cinétique de croissance et la structure de ce dépôt. Ainsi, lorsqu'il croit au travers des sédiments comme du sable, du gravier, des débris de coquillages..., on forme au final un conglomérat que l'on peut qualifier de béton marin. C'est cette technique qui a ainsi été développée durant ces vingt dernières années pour stabiliser le trait de côte par la société Géocorail®, avec des résultats très intéressants en France sur la côte Atlantique et en Méditerranée.

La Nouvelle-Calédonie, archipel localisé dans le Pacifique Sud-Ouest, est un territoire qui subit également les phénomènes d'érosion et d'accrétion sur la plupart de ses îles et îlots. Au vu des moyens disponibles, les méthodes de lutte actuellement adoptées consistent essentiellement en apport de sable provenant de lieux isolés de l'île principale ou d'îles voisines, ou encore la pose de brise-lames en béton qui nécessitent un entretien dans le temps qu'il n'est pas toujours possible d'effectuer. Ces méthodes, tout en étant coûteuses, ne rentrent cependant pas dans une éthique responsable, et ne permettent pas une protection viable sur le long terme, ce qui pose problème pour un lieu où la préservation de l'environnement est fondamentale pour les populations locales.

Pour répondre à ces enjeux environnementaux, sociaux et économiques, la formation d'un conglomérat constitué du dépôt calcomagnésien associé à un granulats présent en très large quantité sur le territoire pourrait être une solution. Le granulats en question est constitué des scories minières issues de l'industrie pyrométallurgique très présente en Nouvelle-Calédonie, puisqu'elle exploite depuis la fin du 19^{ème} siècle les ressources en Nickel des sols calédoniens. Le procédé industriel utilisé produit des quantités très importantes de scories (près de 2 millions de tonnes annuelle pour le projet le plus ancien), déchets qu'il faut stocker et/ou valoriser. Elles ont au cours des années été très largement utilisées dans le BTP pour gagner du terrain sur la mer ou encore combler les routes et autres cavités. Malgré tout, la production de ces déchets est telle que des problèmes de stockage sont apparus au cours des dernières années. L'emploi de ces scories avec le dépôt calcomagnésien, en plus de former un matériau utile à la lutte contre l'érosion côtière, permettrait de valoriser et de réemployer un déchet, un double bénéfice pour un pays à la mesure de la Nouvelle-Calédonie.

Le travail présenté ici a ainsi pour objectif de répondre aux questions posées par la formation du conglomérat dépôt calcomagnésien/scorie pour l'utilisation proposée précédemment. Dans une première partie, le contexte environnemental de la Nouvelle-Calédonie et la problématique liée à l'érosion sera exposé. Une description de l'industrie métallurgique liée à l'extraction du Nickel, de la production et l'utilisation des scories sera faite. Enfin, un état de l'art sur la formation du dépôt calcomagnésien en milieu marin sera présenté en se focalisant sur les connaissances acquises sur le conglomérat en présence de sédiments marins pour être employable à large échelle.

La deuxième partie traitera des différentes conditions expérimentales adoptées ainsi que des techniques employées.

Le troisième chapitre est consacré à la détermination des caractéristiques physico-chimiques de la scorie minière propre à la Nouvelle-Calédonie, dont très peu d'informations sont disponibles. Cette caractérisation approfondie a été poussée afin de cerner ce matériau très particulier. L'étude de la structure, de la composition, de la morphologie, de la réactivité de surface, ainsi que son interaction avec le milieu marin permettront de trouver la plupart des clés pour comprendre la réactivité avec le dépôt calcomagnésien.

La formation du conglomérat à base de scorie et de dépôt calcomagnésien sera présentée dans la quatrième partie. L'électrode métallique en acier galvanisé utilisée sera entourée de scories, le tout immergé en eau de mer naturelle (au laboratoire ISEA, ou dans le lagon calédonien). Divers paramètres seront appliqués, comme la granulométrie, la densité de courant et la durée de polarisation. D'autre part, le conglomérat formé avec de la scorie sera comparé à un conglomérat formé avec du sable local pour en comparer les performances. L'utilisation de la scorie permet de répondre à la problématique de stockage, cependant, elle doit aussi présenter un intérêt au remplacement du sable du procédé initial.

Enfin, la dernière partie concerne le vieillissement en milieu naturel du dépôt calcomagnésien, avec les phénomènes de dissolution et de précipitation associés à celui-ci. L'objectif étant ici de modéliser le vieillissement du ciment calcomagnésien au sein du conglomérat calcomagnésien. En parallèle, des morceaux de conglomérats formés en laboratoire ont été vieillis durant plusieurs mois dans des aquariums régulièrement renouvelés en eau de mer naturelle. Ils ont par la suite été analysés.

Chapitre I – Etude bibliographique

I. CONTEXTE DE L'ETUDE	7
I.1 EROSION MARITIME ET METHODES DE PROTECTION	7
I.2 LA PRODUCTION DE SCORIES EN NOUVELLE-CALEDONIE	11
I.3 LES SCORIES, UN GRANULAT VALORISABLE GRACE AU PROCEDE GEOCORAIL® ?	14
II. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET PRINCIPALES VOIES DE VALORISATION DE SCORIE	16
II.1 PROPRIETES GENERALES DES SCORIES MINIERES	16
II.2 APPLICATIONS CONNUES	18
II.3 CARBONATATION MINERALE	21
II.3.1 GENERALITES	21
II.3.2 CARBONATATION <i>EX SITU</i> PAR VOIE SECHE (GAZ/SOLIDE)	22
II.3.3 CARBONATATION <i>EX SITU</i> PAR VOIE AQUEUSE	23
III. FORMATION DU CONGLOMERAT DEPOT CALCOMAGNESIEN/SEDIMENTS	25
III.1 PRINCIPE DE FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	25
III.1.1 LA PROTECTION CATHODIQUE	26
III.1.2 FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	27
III.2 COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	29
III.2.1 FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONATE DE CALCIUM	29
III.2.1.1 La calcite	29
III.2.1.2 L'aragonite	30
III.2.1.3 La Vatérite	31
III.2.1.4 Le carbonate de calcium monohydraté et hexahydraté	31
III.2.1.5 Le carbonate de calcium amorphe (CCA)	32
III.2.2 L'HYDROXYDE DE MAGNESIUM – $Mg(OH)_2$	32
III.3 PARAMETRES INFLUENÇANT LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	33
III.3.1 LE COURANT IMPOSE	33
III.3.2 LES SEDIMENTS	34

III.3.3	LE PH	34
III.3.4	LE TEMPS	36
III.3.5	LA NATURE DU SUBSTRAT METALLIQUE	37
III.4	FORMATION DU CONGLOMERAT : ASSOCIATION ENTRE DEPOT CALCOMAGNESIEN ET GRANULATS	37
IV.	OBJECTIFS	39
BIBLIOGRAPHIE		41

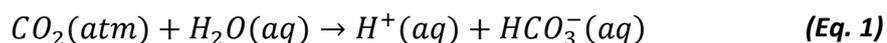
I. Contexte de l'étude

L'un des enjeux de cette thèse s'inscrit dans une politique environnementale propre à l'ensemble du littoral terrestre : l'érosion du trait de côte. Ce dernier est défini comme étant la limite la plus extrême que peuvent atteindre les eaux à marées hautes, par temps calme. Autrement dit, elle constitue la frontière où la zone océanique atteint la zone continentale, qu'il s'agisse de falaises, dunes, ou de végétation. Ce trait de côte est en constante évolution et l'érosion permanente auquel il est soumis le font continuellement reculer vers l'intérieur des terres. Dans le monde, le littoral présente très fréquemment des espaces résidentiels ou portuaires (de plaisance ou de commerce), ce qui en fait une zone socio-économique privilégiée, avec environ 30 millions de personnes qui en dépendent [1]. L'impact du recul du trait de côte, amenant à la destruction de logements ou encore la fermeture d'entreprises, est alors critique pour les populations. Il est donc nécessaire de trouver des solutions pour limiter cet impact.

Le second enjeu est spécifique à la Nouvelle-Calédonie. L'extraction du Nickel est l'une des sources de travail la plus importante du pays, et ce depuis la fin du XIX^{ème} siècle. L'industrialisation et la production croissante pour faire face à la forte demande de ce métal a engendré une accumulation très importante de déchets, les scories minières. Ces dernières doivent aujourd'hui être gérées intelligemment et les connaissances des propriétés minérales, chimiques et mécaniques associées à ce sous-produit doivent être les plus complètes possibles pour essayer de le valoriser.

1.1 Erosion maritime et méthodes de protection

Les mouvements du trait de côte constituent une problématique environnementale qui fait l'objet de nombreuses études depuis les années 2000, et particulièrement depuis la prise de conscience associée à cet enjeu. Les raisons de ces phénomènes de mouvement du littoral sont diverses, et ont des degrés variables. Les aléas climatiques comme les tempêtes ou les séismes ont un impact très important sur l'érosion du trait de côte. Ils agissent, par exemple, en détruisant les falaises, en déplaçant de plusieurs mètres les dunes, etc..., ce qui accentue le recul du trait de côte vers l'intérieur des terres. L'une des autres raisons avancées est la lente acidification des océans [2] [3] [4]. Celle-ci est due à la dissolution du dioxyde de carbone de l'atmosphère dans l'eau de mer :



Cette acidification provoque un abaissement global du pH de l'eau de mer, et a tendance à dissoudre progressivement les sédiments mais aussi les structures calcaires des organismes marins tels que les coraux ou les moules. En effet, ceux-ci utilisent les ions carbonates CO_3^{2-} naturellement présent dans l'eau de mer pour former leur squelette ou leur coquille. Or l'augmentation de la concentration en ions H^+ dans les océans tend à déplacer l'équilibre calcocarbonique suivant :



réduisant ainsi la concentration en ions carbonates dans l'eau de mer. L'écosystème marin subit alors fortement cette acidification croissante des océans. Notons que la Nouvelle-Calédonie est majoritairement entourée de récifs coralliens, et qu'une réduction ou une fragilisation de leur surface par acidification de l'océan aurait des conséquences néfastes pour les côtes calédoniennes. En effet, passant outre leur place primordiale pour la biodiversité, ces récifs constituent une véritable barrière aux vagues du grand large.

Un autre facteur impactant le trait de côte est la montée progressive des eaux, qui résulte de la fonte des glaces, elle-même étant la conséquence du réchauffement terrestre [5] [6]. Le niveau de la mer étant plus élevé, les marées le sont aussi ce qui engendre donc une cause supplémentaire favorisant le recul du trait de côte.

Afin de lutter contre cette érosion côtière, deux types de méthodes existent, les méthodes dites « douces » et « dures » [7]. Elles sont parfois étroitement liées, et il n'est pas facile d'en catégoriser certaines. Les méthodes douces consistent à travailler avec la nature en adoptant une approche environnementale. Il s'agira par exemple de rechargement de la plage en sédiments (sable, galets ...), ou de reconstitution du massif dunaire, avec la création (ou rechargement) de la dune en haut de plage. La végétalisation permet aussi de fixer les sédiments, ce qui limite les impacts du vent sur les dunes, ou encore sur les vagues et marées, en plantant par exemple des palétuviers, comme ici en bord de plage de Nouvelle-Calédonie (Figure 1).



Figure 1. Photographie d'une plantation de palétuviers en bord de mer de Touho, Nouvelle-Calédonie (Crédit : OBLIC).

Dans une autre approche, les méthodes « dures » consistent à mettre en place des ouvrages permettant de fixer le trait de côte. C'est le cas des digues, des récifs artificiels, des épis ou encore des brise-lames (Figure 2).



Figure 2. Photographie d'un épis d'enrochement mis en place sur l'îlot Amédée, Nouvelle-Calédonie (Crédit : OBLIC).

Ces solutions ont un effet immédiat sur le recul du trait de côte, mais demeurent fragiles sur le long terme, car souvent peu entretenues pour des raisons économiques. En plus de défigurer le paysage, certaines accentuent même le phénomène d'érosion/accrétion [8].

Bien qu'étant un enjeu majeur pour l'environnement côtier calédonien, il existe peu d'études menées à long terme sur le trait de côte de la Nouvelle-Calédonie et de ses nombreuses îles.

En 2014, l'Observatoire du Littoral de Nouvelle-Calédonie (OBLIC) a publié un rapport préliminaire faisant suite à une mission d'observation [9], laquelle avait pour but d'identifier les problématiques et les phénomènes ayant un impact sur le littoral, d'évaluer leur intensité et l'expansion spatiale qui en découlait, et enfin, d'investiguer les actions envisageables pour répondre à ces problématiques.

La synthèse de ce rapport définit au nombre de trois les problématiques dont l'ensemble du littoral (grande terre et îles) est soumis.

- **La mobilité des îlots** : les 5 îlots étudiés dans cette étude présentent une similarité pour deux phénomènes, d'une part une forte érosion du rivage, et d'autre part, une accrétion de l'îlot. Le cumul de ces deux phénomènes opposés, entraîne un déplacement spatial de l'îlot, aussi appelé mobilité de l'îlot.
- **L'érosion et le recul du trait de côte** : il a été observé qu'une érosion intense avait lieu sur une importante partie de la grande terre et des grandes îles (Ouvéa, Île des Pins...), autant sur la côte Est que Ouest (exemple d'une forte érosion de la côte Ouest sur la Figure 3). Les causes n'ont pas encore été identifiées, cependant cette problématique présente un enjeu environnemental et humain plus important que les îlots, notamment par la présence d'habitation.



Figure 3. Evolution de la flèche sableuse de l'embouchure de la rivière Ouaième, Hienghène, 2012 et 2014 (Crédit : OBLIC).

- **Les risques de submersion** : bien que des zones de prévention « alerte tsunamis » soient déjà définies, le risque associé (intensité et occurrence) n'a jamais été réellement défini. Les mouvements du trait de côte accentuent cette méconnaissance, et de nouvelles zones submersibles (submersion marine ou inondation fluviale) sont apparues.

A la suite de cette première étude, deux autres rapports compilent les observations des sites pilotes [10] [11]. Leur profil côtier y est défini (falaise, plage...) et permet de mettre en place une typologie des côtes. Une cartographie temporelle a été effectuée sur les sites pilotes afin d'analyser les modifications des traits de côte. Il en résulte des évolutions contrastées, allant de la stabilité spatiale du trait de côte, à une érosion/mobilité modérée à forte [12].

Malgré la mise en évidence de ces problématiques, très peu d'actions sont menées à grande échelle pour contrer localement le phénomène de recul du trait de côte. Les principales méthodes employées consistent en un ré-ensablement localisé, la pose de bancs de rochers, et l'artificialisation de la plage (bloc/mur de béton). Cependant, bien que ces procédés soient efficaces à court terme, ces structures ne bénéficient pas d'un entretien approprié sur du long terme, et l'érosion inéluctable se manifeste par des processus d'affouillement des structures, conduisant à leur affaissement et/ou leur effondrement (Figure 4).



Figure 4. Côte artificialisée fortement dégradée sur la baie de Kanumera, île des Pins (Crédit : OBLIC).

1.2 La production de scories en Nouvelle-Calédonie

La Nouvelle-Calédonie est essentiellement connue dans le monde de l'industrie pour sa production de ferronickel, dont la part mondiale est de 9 %, élément primordial pour la production de nickel. Il est de plus estimé que les sous-sol calédoniens contiennent de l'ordre

de 30 % des réserves mondiales en nickel [13], présageant de l'avenir de cette industrie. Initié en 1875 [13], l'extraction et la production de ce métal a connu de nombreuses évolutions, particulièrement au cours du XX^{ème} siècle, et représente aujourd'hui 90 % de l'exportation calédonienne. Aujourd'hui, trois projets industriels d'extraction du Nickel sont situés en Nouvelle-Calédonie, deux basés sur un procédé pyrométallurgique - Société Le Nickel-Eramet (SLN), Koniambo Nickel SAS (KNS), le troisième suivant un procédé hydrométallurgique.

Dans le procédé pyrométallurgique, le ferronickel est obtenu suite à la fusion des minerais de latérites et à leur affinage consécutif [14]. La fusion est effectuée dans un four Demag, où une très forte tension électrique est appliquée entre des électrodes en graphite-carbone et le minerai. Cette tension entraîne la formation d'un arc électrique, qui provoque une montée de température entre les électrodes qui avoisine les 1600°C. A cette température, le minerai entre en fusion, et les oxydes de fer et de nickel présent dans celui-ci sont réduits par le carbone des électrodes [15]. Le métal en fusion présente alors deux phases non miscibles, l'une contenant la majorité du nickel et du fer réduit, qui une fois récupéré, forme un ferronickel non raffiné, l'autre formant le laitier métallurgique qui contient des oxydes non réduits (SiO_2 , FeO ...). Cette seconde phase représente plus de 90 % du minerai en fusion.

Plus dense que la phase contenant le métal à extraire, le laitier est évacué du four, où il subit dès sa sortie un refroidissement soit par trempe à l'eau de mer pour la SLN située dans le sud du pays sur le site de Doniambo à proximité de Nouméa, soit à l'air pour la société KNS située dans le nord sur le site de Koniambo à proximité de Koné. Cette étape a pour effet de précipiter de manière plus ou moins rapide le laitier, influençant sa forme cristalline finale.

Dans le cas de la trempe à l'eau de mer, des granulats grossiers d'un aspect gris-verdâtre caractéristique sont obtenus (Figure 5), constituant ce que l'on appelle communément les scories.



Figure 5. Scories minières provenant de la Société Le Nickel (SLN).

Elles sont accumulées depuis plus d'un siècle aux abords de la SLN, l'industrie la plus ancienne du pays. Présente depuis la fin du XIX^{ème}, elle peut produire jusqu'à deux millions de tonnes par an de scories, actuellement stockées sur une surface de 0,7 km² formant de vraies collines pouvant culminer à 25 m de hauteur (Figure 6).



Figure 6. Vue satellitaire de la SLN située à Nouméa avec l'espace occupé par les scories (zone encadré en rouge).

Ce déchet fait partie intégrante du quotidien calédonien. Longtemps négligées comme potentiel matériau à valoriser, les scories ont abondamment servi de remblai dans le secteur du BTP, pour former les tabliers des routes ou pour la création d'espace gagné sur la mer. Il n'est donc pas rare de voir ce matériau verdâtre dans Nouméa. A de nombreux endroits, l'espace gagné sur la mer, dont le port autonome de Nouméa (Figure 7), a été rendu possible grâce à des remblais constitués de scories [16].



Figure 7. Photo d'une berge du port autonome de Nouméa, formée par remblayage de scories sur la mer (Crédit: Balineau).

Une observation plus précise de ces zones de remblais a permis de montrer une induration systématique des scories après quelques années au contact de l'eau de mer du lagon. Cette induration se définit par une solidification et un regroupement de grains de scorie sous forme de blocs très solides. Ces grains sont alors liés par une matrice de type cimentaire, résultant de la carbonatation minérale de la scorie.

Ce phénomène se produisant naturellement pourrait ainsi présenter un intérêt pour la protection du littoral calédonien si on peut contrôler et évaluer cette carbonatation des scories, en formant artificiellement un conglomérat scorie-dépôt calcomagnésien comme décrit dans le processus Géocorail® suivant.

1.3 Les scories, un granulats valorisable grâce au procédé Géocorail® ?

Depuis maintenant plusieurs années, des solutions alternatives sont à l'étude pour retarder les phénomènes d'affouillement du littoral. Le processus innovant Géocorail®, proposé par l'entreprise Géocorail SAS, a fait récemment l'objet du programme « EcoCorail » financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) entre 2014 et 2018 [17]. Ce projet, porté par le LaSIE (UMR CNRS 7356, Univ. de La Rochelle) et impliquant les laboratoires ABTE (EA 4651, Univ. de Caen-Rouen Normandie), CRISMAT (UMR CNRS 6508, Univ. Caen-Rouen Normandie), ISEA (EA 7484, Univ. de la Nouvelle-Calédonie) et l'entreprise Géocorail SAS, a permis de comprendre les mécanismes et de développer un nouveau procédé de renforcement des digues et de stabilisation des plages le plus respectueux possible de l'environnement.

Cette solution nécessite un léger apport de courant circulant dans un substrat métallique, sans autre apport de matière, la rendant donc faible émettrice de CO_2 . Elle est basée sur le principe de protection cathodique des aciers en milieu marin, permettant à l'origine de retarder la corrosion des infrastructures portuaires [18]. Une des conséquences de la protection cathodique est l'électrolyse de l'eau de mer et par la suite, la formation d'un dépôt appelé dépôt calcomagnésien sur la surface protégée (Figure 8).



Figure 8. Photographie de dépôt calcomagnésien sur une grille métallique, formé en eau de mer naturelle.

Ce dépôt est constitué d'un mélange de carbonate de calcium $CaCO_3$ et d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, matériaux formés à partir des ions naturellement présents dans l'eau de mer. Le procédé consiste alors à faire croître le dépôt calcomagnésien en volume sur une grille métallique au contact de sédiments marins (sable, gravier ...), à la base des digues ou sous les plages. Le dépôt fait alors office de ciment naturel permettant l'agglomération des sédiments pour former un bloc pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de centimètres. Le conglomérat constitué du mélange du dépôt et des sédiments est alors appelé Géocorail® (Figure 9).



Figure 9. Photographies de blocs de Géocorail® formés sur les sites de Belle-Île (gauche) et sur l'île de Ré (droite).
(Crédit : A. Zanibellato)

Cette méthode, employée localement, pourrait répondre à la problématique d'érosion du littoral mentionné plus tôt. Serait-il en effet possible de coupler la formation de ce dépôt avec les scories, afin de développer un matériau innovant et facilement mis en œuvre pour la protection du littoral ?

Pour envisager cela, les caractéristiques générales des scories minières, ainsi que leurs principales voies de valorisation seront présentées ci-dessous. Par la suite, le principe de formation détaillé de ce conglomérat, ainsi que les paramètres influençant le développement du dépôt calcomagnésien seront exposés.

II. Etat des connaissances sur les propriétés physico-chimiques et principales voies de valorisation de scorie

II.1 *Propriétés générales des scories minières*

De manière générale, les scories « industrielles » peuvent être définies comme étant le résidu ou le sous-produit d'une fusion voire de l'élaboration de métaux formés à haute température. Elles proviennent majoritairement de la métallurgie du fer et des ferroalliages [19] [20], et sont pour l'essentiel composées de silicates et d'oxydes métalliques, comme le montre les compositions typiques que l'on peut obtenir rapportées dans Tableau 1 suivant :

Procédé métallurgique	$FeO - Fe_2O_3$	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	Cr_2O	S
Haut fourneau	–	0,1 – 0,5	33 – 39	9 – 13	39 – 42	6 – 9	–	–	1,2 – 1,4
Four à arc électrique	15 – 35	< 10	10 – 20	< 10	30 – 40	< 10	< 2	< 2	< 0,25
Convertisseur LD	15 – 35	3 – 10	9 – 13	0,5 – 3	42 – 52	1 – 8	1,5 – 4	~ 2	~ 0,25

Tableau 1. Compositions typiques des scories métallurgiques (en % du poids) [22].

Des variations de ces compositions typiques peuvent cependant être observées puisque le sous-produit dépend de nombreux facteurs, tel que la nature du minerai initial, le procédé d'extraction, la trempe, etc... De par la forte teneur en silicates, la dureté des scories industrielles est proche de celle du verre (7 sur l'échelle de Mohs [21]). Elles ont généralement des densités élevées ($\approx 2,5 - 3$), et sont de couleurs et tailles diverses (Figure 10).



Figure 10. Photographie d'une scorie minière, issue de l'industrie métallurgique.

Concernant les scories issues de l'extraction de métaux non ferreux, appelées dans ce cas « laitier », elles représentent principalement les sous-produits d'extraction de nickel et de cuivre. Leurs compositions présentent des concentrations en silice/silicate beaucoup plus importantes, au détriment à la fois des oxydes du fer (FeO, Fe_2O_3) mais aussi de la chaux CaO , alors pratiquement inexistante [15] [22]. Bien souvent, les scories de type laitier présentent un comportement basique qui tend à alcaliniser leur milieu, comme l'a montré *Zulhan* [23], et peuvent représenter un réservoir non négligeable de métaux lourds. C'est

particulièrement le cas des scories d'extraction de métaux tel que le nickel. Ces métaux lourds peuvent alors représenter un risque de pollution pour l'environnement : dans l'air via les vapeurs émises pendant le procédé métallurgique ; pour les sols et/ou les cours d'eau par le lessivage (ou lixiviation) des scories solides, par écoulement liquide (eau de pluie, de mer, de rinçage ...), [24]. Pour ces raisons, il est essentiel de connaître le comportement et la stabilité des scories lors de leur emploi.

Si tout ceci est vrai pour les scories issues de l'industrie métallurgique, il existe aussi un second type de scories, considérées comme naturelles puisque issues de volcans. Elles sont le fruit du refroidissement rapide d'un fragment de magma, expulsés lors d'éruptions volcaniques. Ces scories ressemblent fortement à celles obtenues par la voie industrielle, puisque leur composition est un mélange de nombreux silicates et oxydes ($Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO \dots$) [25]. Cependant, elles se différencient par leur densité, les scories naturelles étant beaucoup plus légères car présentant une porosité interne et surfacique très élevée (Figure 11).

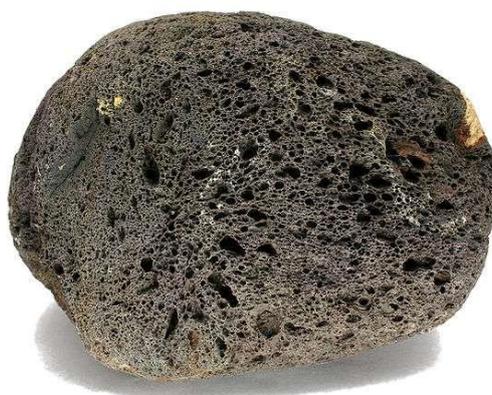


Figure 11. Photographie d'une scorie volcanique à la surface très poreuse (Crédit : Jonathan Zander).

II.2 Applications connues

En tant que sous-produit, les scories sont considérées comme un déchet puisqu'elles ne présentent pas de valeur ajoutée à l'extraction des métaux. Cependant, diverses applications sont explorées, visant à réduire et valoriser ce résidu produit en quantité importante. La plus conséquente concerne l'industrie du BTP, où les scories donnent lieu à une variété d'applications. Elles peuvent être utilisées en tant que ciment sous certaines conditions lorsqu'elles améliorent les propriétés mécaniques des bétons, comme dans le cas des ciments pétroliers, formés à haute température [26]. D'autres études envisagent d'utiliser ces scories

en complément du sable, notamment dans les zones géographiques où ce dernier s'épuise en conséquence de son utilisation excessive dans le domaine de la construction. *Saha* a ainsi observé qu'un mélange de scories (provenant de la métallurgie du nickel) et de sable de construction à raison d'un ratio de 1 : 1, permettait la formation d'un béton dont la résistance à la compression a été évaluée à 60 *MPa*, soit jusqu'à 20 *MPa* de plus qu'un béton classique [27] [28].

Les scories représentent également un matériau de choix pour les opérations de remblayage, et sont une très bonne alternative aux sables et graviers. C'est par exemple le cas pour les scories d'aciérie utilisées au Canada lors de la construction des autoroutes, ou encore en Nouvelle-Calédonie où les scories issues de l'extraction de ferronickel sont largement utilisées dans le génie civil [29].

Jusqu'à récemment en France, les scories issues de l'industrie de l'acier étaient employées en tant qu'amendement agricole. Composées en partie de phosphore et de chaux, elles représentaient un réservoir minéral intéressant pour nourrir les sols acides pauvres en oligo-éléments (*Mn, Mg, Cu ...*). C'est S. G. Thomas, qui découvrit en 1875 qu'en remplaçant la silice par la chaux, on peut éliminer le phosphore des laitiers en fusion et donc utiliser des minerais de fer contenant des phosphates. En injectant de l'air dans la fonte phosphoreuse, préalablement additionnée d'un fondant à base de chaux et magnésie, le phosphore est oxydé en acide phosphorique qui se combine avec le calcium pour former des phosphates et des silicophosphates qui surnagent. Séparés et broyés, ces produits constituent des scories de déphosphoration, ainsi appelées scories Thomas (Figure 12).



Figure 12. Photographies de scories Thomas utilisées en amendement agricole.

Paradoxalement, ces mêmes scories d'aciérie ont fait l'objet de recherches concernant leur capacité à filtrer de l'eau polluée au phosphore. Il a en effet été démontré que les scories métallurgiques issues du procédé utilisant un four à arc électrique ont la propriété de piéger à leur surface le phosphore présent dans une eau polluée [30] [31]. Ce dernier est adsorbé à la surface des scories en se liant au calcium et au fer présents.

En Nouvelle-Calédonie, si les scories ont été employées historiquement en tant que remblai, à la fois on-shore (route, fondation), mais aussi off-shore (voir §1.2 précédent), d'autres utilisations dans le domaine du génie civil ont été envisagées. La Figure 13 suivante présente un modèle de démonstration d'un acropode, bloc de béton non-armé formé à partir des scories de l'industrie locale du Nickel, ayant pour utilisation le renforcement du littoral en alternative des structures en béton classiques. Plusieurs de ces dispositifs ont ainsi été mis en place sur une île proche de la grande terre pour évaluer leur efficacité.



Figure 13. Photographie d'un acropode constitué à partir de scories de la SLN, Nouméa.

Toutes ces études et pistes de valorisation montrent l'intérêt porté à ce déchet industriel, ce qui constitue un enjeu économique et environnemental majeur pour un petit pays insulaire tel que la Nouvelle-Calédonie, qui produit à l'issue du procédé d'extraction du Nickel des quantités énormes de scories aux propriétés assez peu connues à l'échelle locale. *Ochida* a été le premier à caractériser les scories produites par la SLN [29], mais ses objectifs se sont concentrés essentiellement sur les propriétés mécaniques. S'il a succinctement observé le comportement de la scorie en milieu aqueux, il manque encore de nombreuses connaissances permettant d'évaluer leur toxicité pour l'environnement et leur potentiel de carbonatation minérale.

II.3 Carbonatation minérale

II.3.1 Généralités

Parmi les utilisations possibles des scories, et donc leur valorisation, leur capacité de piégeage du CO_2 a fait l'objet de diverses études [32] [33] [34]. En Nouvelle-Calédonie, ce processus a été envisagé en utilisant les scories produites localement [35], et des projets ont également été financés par le programme CNRT « Nickel et son environnement » pour développer des méthodes industrielles [36].

Ces différentes études trouvent leur origine dans le fait que les scories réagissent à la présence du dioxyde de carbone, et des réactions de précipitation du CO_2 à la surface peuvent alors être observées, en milieu aqueux ou gazeux. Cette capacité appelée carbonatation minérale, est une réaction naturelle et exothermique du CO_2 avec un oxyde métallique, dont le résultat est un carbonate métallique métastable, inerte vis-à-vis de l'environnement (Eq. 3).



Deux principaux types de carbonatation sont à considérer : *in situ* et *ex situ*. La carbonatation *in situ* consiste en une injection de dioxyde de carbone dans des réserves souterraines possédant une grande concentration en minéraux alcalins afin de permettre la formation de carbonates. Elle a particulièrement été étudiée sur des roches alcalines de types basalte, et les résultats démontrent une stabilité du piégeage sur le long terme [37]. Cependant, pour une efficacité accrue, elle requiert d'être employée à des profondeurs supérieures à 800 m, là où le CO_2 est dans un état supercritique [38].

La carbonatation *ex situ* prend place en dehors du sol, et nécessite l'extraction de roche et/ou l'apport de matériau de substitution carbonatable. C'est le cas par exemple de l'olivine, ou de la serpentine, qui sont des minéraux issus de roches ultramafiques (et donc basiques), contenant de nombreux minéraux et silicates. Ce type de carbonatation est le plus adapté si on souhaite l'appliquer sur des scories minières.

Si la carbonatation se fait sans étapes préliminaires, on parle de carbonatation directe. Dans le cas contraire, on parle de carbonatation indirecte lorsque des phénomènes de transformation précèdent l'étape de carbonatation. Celle-ci peut agir sur du CO_2 gazeux (par

voie sèche) ou sur du CO_2 dissous en solution (par voie aqueuse), comme le montre la Figure 14.

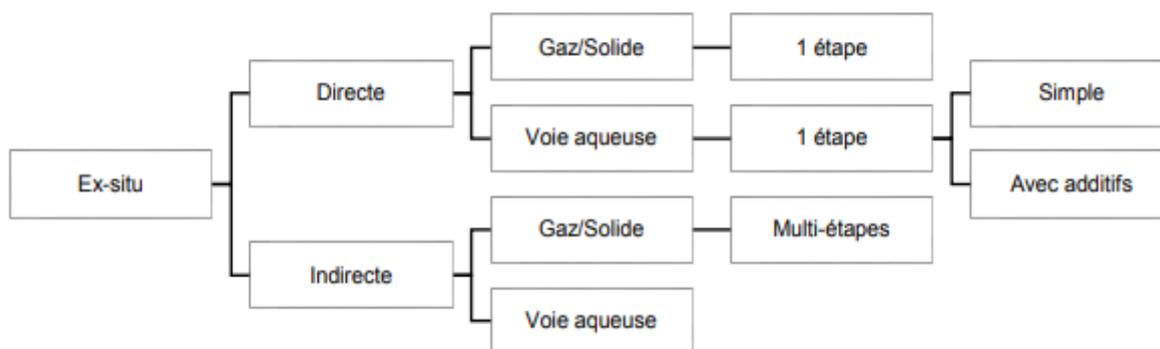
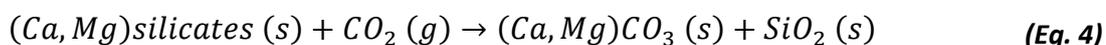


Figure 14. Schématisation des différentes voies de carbonatation possibles [39].

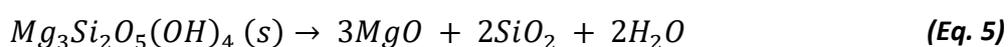
II.3.2 Carbonatation *ex situ* par voie sèche (gaz/solide)

Cette carbonatation est majoritairement employée sur des résidus industriels, tel que les scories ou les cendres volantes [40]. Elle présente certains avantages, comme par exemple la possibilité d’être mise en place proche d’une source émettrice de CO_2 , telle que les cheminées industrielles. Il s’agit dans ce cas d’une carbonatation directe en phase gazeuse, équivalant à l’équation :

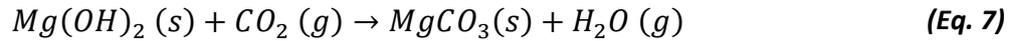
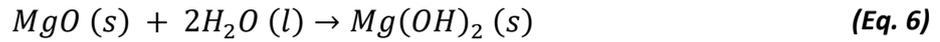


Néanmoins, un prétraitement par broyage est quasi systématique afin d’augmenter la surface réactive. De plus, la carbonatation s’effectue ici selon certaines conditions thermodynamiques contraignantes, à savoir des températures comprises entre 300 et 500°C, ce qui induit une émission de CO_2 supplémentaire avant même la mise en place du procédé [40].

La carbonatation indirecte en phase gazeuse est plus intéressante, malgré les diverses étapes de formation, ainsi que les températures et pressions nécessaires. Appliquée par exemple à la serpentine [41], on procède premièrement à la conversion de silicates en oxydes MgO d’après la réaction :



A la suite de cela, les oxydes produits sont hydratés (Eq. 6), puis carbonatés par ajout de CO_2 gazeux (Eq. 7):



Une solution alternative consiste en l'obtention d'hydroxyde de magnésium par ajout de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ puis d'hydroxyde d'ammonium $NH_4(OH)$. Les étapes de ce procédé, ainsi que celui évoqué ci-dessus sont schématisés Figure 15.

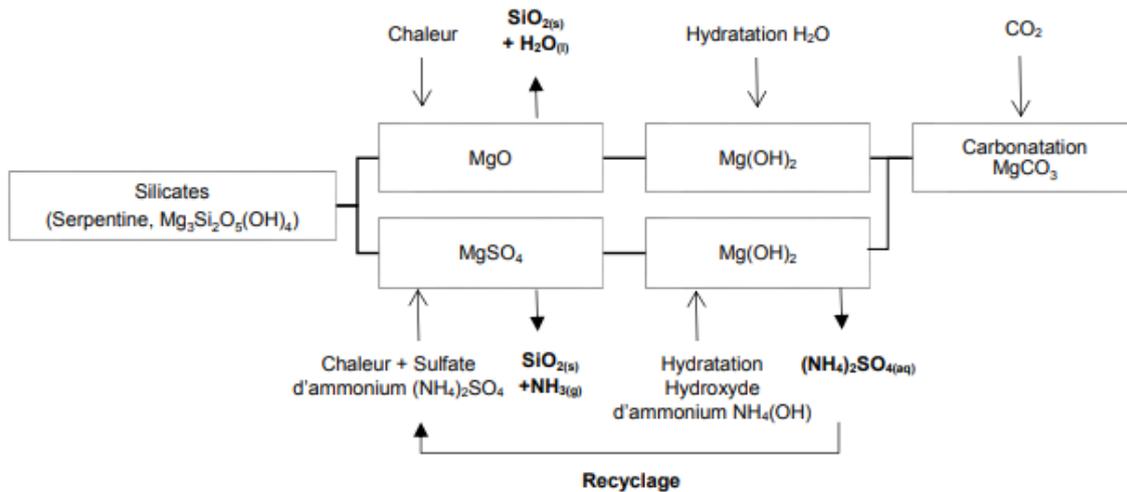


Figure 15. Principe de carbonatation indirecte par voie sèche [39].

Les taux de conversion de ce type de procédé atteignent facilement les 50 %, voire 80 % selon certains cas. Cependant, l'obtention d'une carbonatation aussi importante est uniquement permise selon certaines conditions thermodynamiques ($T > 300^{\circ}C$; $P > 20 \text{ bars}$), et avec l'utilisation de catalyseur chimique [42].

Pour les raisons évoquées ci-dessus, la carbonatation par voie aqueuse lui est préférée, car permettant des taux de conversion du CO_2 en carbonate plus élevés, pour des conditions initiales moins coûteuses.

II.3.3 Carbonatation *ex situ* par voie aqueuse

Quel que soit le procédé choisi (direct ou indirect), les cinétiques de réactions sont plus élevées que pour la voie sèche, avec des conditions thermodynamiques plus optimales ($70 < T < 180^{\circ}C$). Les réactions établies sont généralement les suivantes : 1-dissolution de l'ion métallique en solution ; 2-adsorption du CO_2 en surface de celui-ci ; 3-précipitation de

carbonates. Dans le cas d'une carbonatation directe, l'ensemble de ces réactions ont lieu dans le même réacteur (Figure 16).

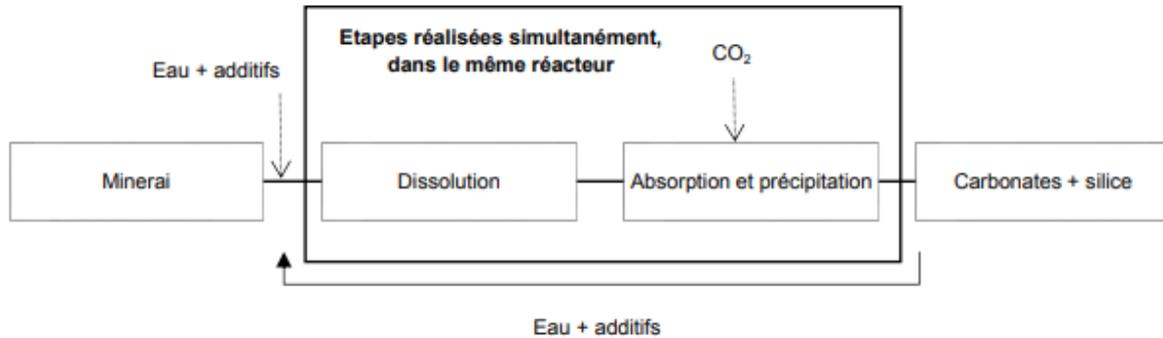
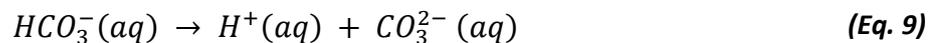
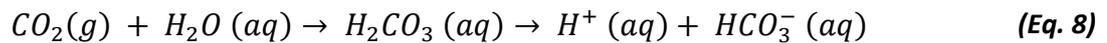
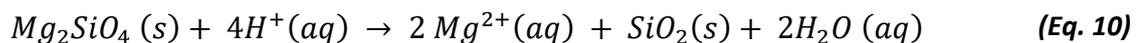


Figure 16. Schématisation du processus de carbonatation directe par voie aqueuse [39].

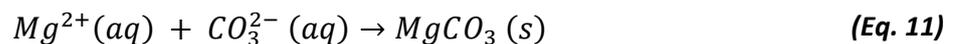
De manière plus détaillée, la dissolution de CO_2 dans l'eau entraîne la formation d'acide carbonique H_2CO_3 , qui va se dissocier par hydrolyse en ions hydrogénocarbonates HCO_3^- ou carbonates CO_3^{2-} selon l'équilibre calcocarbonique et le pH de la solution (Eq. 8) et (Eq. 9).



Les protons ainsi en solution vont permettre l'attaque acide des silicates, libérant les ions métalliques dans la solution (généralement Ca^{2+} , Mg^{2+} voire Fe^{2+}). La réaction ci-dessous présente la dissolution d'ions métalliques Mg^{2+} présent dans la forstérite :



Ces ions métalliques ainsi en solution vont adsorber le CO_2 , présent sous formes d'ions carbonates, afin de permettre la précipitation de carbonates métalliques (Eq. 11):



En fin de réaction, la filtration et le séchage de la solution permettent la récupération des carbonates solides précipités, ainsi que d'éventuels ions métalliques résiduels. Notons que ce type de carbonatation a déjà été envisagé pour du minerai de forstérite [43], similaire aux scories ferronickel, et sur des scories d'aciérie [44]. L'inconvénient du système direct est la

compétition entre les différentes réactions, notamment l'attaque protonique sur les silicates, qui limitent la cinétique de carbonatation.

La carbonatation indirecte en voie aqueuse permet de s'affranchir de cela grâce à une, ou plusieurs, étape préliminaire de dissolution du minerai. Ces étapes s'effectuent à travers plusieurs réacteurs, et c'est l'optimisation des conditions opératoires qui permettent ici l'obtention de matériaux plus purs que pour une carbonatation directe.

III. Formation du conglomérat dépôt calcomagnésien/sédiments

La formation artificielle d'un conglomérat constitué d'un mélange de sédiments et de dépôt calcomagnésien repose sur le procédé Géocorail®. On provoque ainsi la précipitation d'un dépôt calcomagnésien dans une eau de mer naturellement riche en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} en imposant un courant électrique dans une structure métallique. Lorsque celle-ci est au contact de sédiments, soit par enfouissement, soit en suspension, le dépôt, constitué d'un mélange de carbonate de calcium $CaCO_3$ et d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, va agir tel un ciment, liant ainsi les sédiments entre eux pour former un conglomérat similaire à un béton [17]. L'emploi d'un tel matériau pour la protection côtière, constituerait une solution possible aux problèmes d'érosion constatés en Nouvelle-Calédonie, et de manière plus générale pour les états insulaires du Pacifique, les plus vulnérables à ce phénomène. En effet, ce processus nécessite seulement une grille métallique et une source de courant continu basse tension le rendant facile à mettre en œuvre et peu coûteux.

Diverses études ont permis de mieux comprendre ces phénomènes de « cimentation » et d'agglomération des sédiments [45] [46]. Le principe de formation du dépôt calcomagnésien, ainsi que les paramètres influençant ce dernier sont détaillés dans le point suivant.

III.1 Principe de formation du dépôt calcomagnésien

Il s'agit d'une adaptation de la protection cathodique, basée sur l'électrolyse de l'eau de mer autour d'une électrode métallique. Cette méthode innovante est utilisée depuis quelques années pour la stabilisation du trait de côte, et a notamment fait l'objet d'études diverses [47] [48]. Le matériau formé est connu sous le nom de dépôt calcomagnésien, et présente des propriétés structurelles et mécaniques intéressantes. Ce dépôt possède de nombreux atouts,

notamment la facilité de mise en place, le coût de formation relativement bas, et une empreinte écologique faible sur l'environnement.

III.1.1 La protection cathodique

La formation du dépôt calcomagnésien est une conséquence de la protection cathodique d'un métal en milieu marin, procédé utilisé pour lutter contre la corrosion d'une structure métallique. La protection cathodique est une méthode électrochimique qui consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger, à partir de son domaine de corrosion jusqu'à son domaine de protection ou d'immunité (Figure 17).

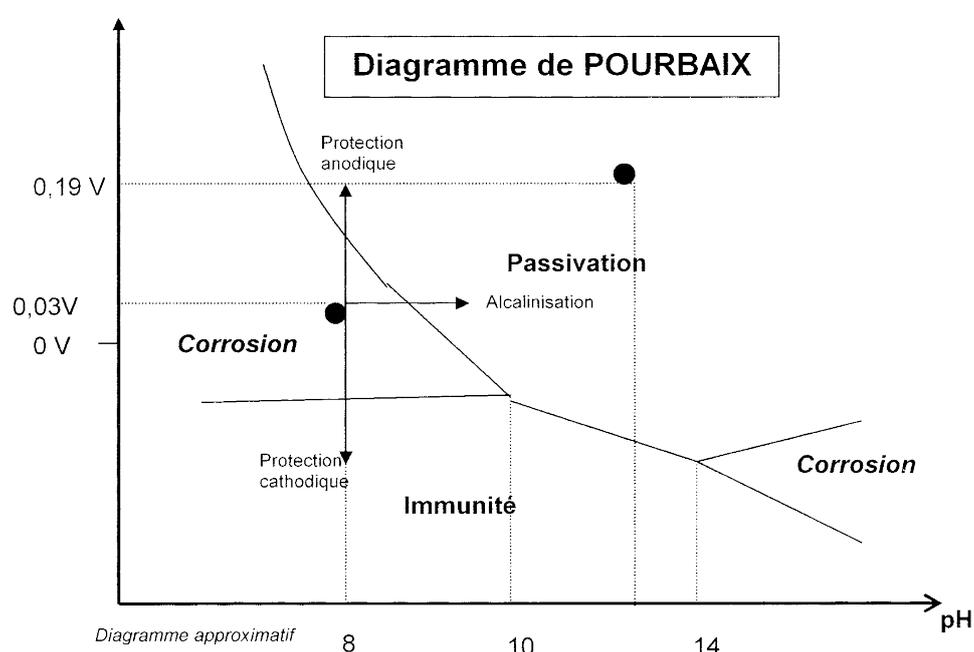


Figure 17. Diagramme de Pourbaix du Fer selon l'équilibre pH/tension.

Dans ce domaine, la vitesse de corrosion devient négligeable et le métal est donc sous protection cathodique. La réaction de dissolution du métal (Eq. 12) est donc réduite :

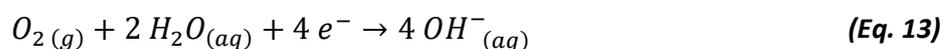


Pour cela, la structure métallique doit être immergée dans une solution conductrice, généralement constituée d'eau de mer naturelle. Cette baisse du potentiel du métal peut être obtenue soit par potentiel imposé, soit par courant imposé. Quelle que soit la technique adoptée, celle-ci s'opère entre le métal et une source de courant/tension qui peut être imposé par un générateur, ou par une électrode sacrificielle dans le cas d'un potentiel imposé. Dans le cas d'une utilisation d'anodes sacrificielles, une pile électrochimique est générée par

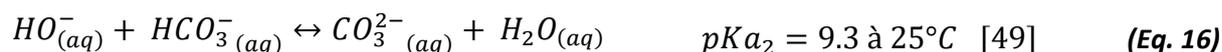
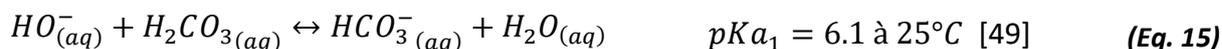
couplage galvanique entre la structure métallique à protéger (cathode), et l'électrode sacrificielle moins noble (anode). L'anode, qui a un potentiel plus faible, va s'oxyder et se dissoudre (**Eq. 12**) au profit de la cathode qui se trouvera à un potentiel correspondant à son domaine d'immunité (voir Figure 17). Malheureusement, cette méthode rejette dans l'environnement marin de grandes quantités de cations métalliques constituant les anodes (Zinc, Aluminium), ce qui peut constituer une source de contamination. Bien que le Zinc soit maintenant très peu utilisé, des anodes à base d'Aluminium dopé à l'Indium sont maintenant largement employées. De nombreuses études sont actuellement en cours pour en évaluer la potentielle toxicité sur la faune et la flore marine. D'un autre côté, l'utilisation d'un générateur est plus complexe à mettre en œuvre et nécessite une surveillance continue. Elle est donc utilisée dans des conditions plus spécifiques et/ou trop complexes pour utiliser une anode.

III.1.2 Formation du dépôt calcomagnésien

La réduction de l'oxydation du métal n'est cependant pas l'unique phénomène apparent. L'un des effets majeurs de la protection cathodique est la réduction de l'oxygène dissout sur la surface de la structure protégée (**Eq. 13**), ou encore la réduction de l'eau (**Eq. 14**) pour des potentiels plus cathodiques.



Ces deux réactions entraînent la formation d'ions hydroxydes HO^- , ce qui conduit à une augmentation du pH à l'interface électrode/électrolyte. Cette hausse du pH a pour conséquence la modification de l'équilibre calcocarbonique de l'eau de mer entre les ions hydrogénocarbonates et carbonates selon les équations (**Eq. 15**) et (**Eq. 16**) suivantes :



Le déplacement de l'équilibre calcocarbonique a ensuite pour effet de permettre la précipitation du carbonate de calcium avec les ions Ca^{2+} naturellement présents dans l'eau de mer dans des conditions de pH favorables, selon la réaction (**Eq. 17**) :



De la même manière, si le pH atteint une valeur supérieure à 9,3 la précipitation de l'hydroxyde de magnésium avec les ions Mg^{2+} présents a lieu selon la réaction (Eq. 18) :



L'augmentation du pH à la surface de l'électrode entraîne ainsi la précipitation simultanée de l'hydroxyde de magnésium et du carbonate de calcium, constituant le dépôt calcomagnésien. La Figure 18 schématise et résume l'ensemble des réactions qui apparaissent durant la formation du dépôt. A noter qu'à l'anode, il y a une formation de dichlore par réduction des ions chlorures (Eq. 19).



Le dichlore ainsi formé a alors tendance à réagir avec des protons libres H^+ pour former de l'acide chlorhydrique HCl et de l'eau de javel $NaClO$, ce qui acidifie la solution d'eau de mer si l'électrolyse a lieu dans un milieu clos de petit volume, et sans renouvellement de la solution.

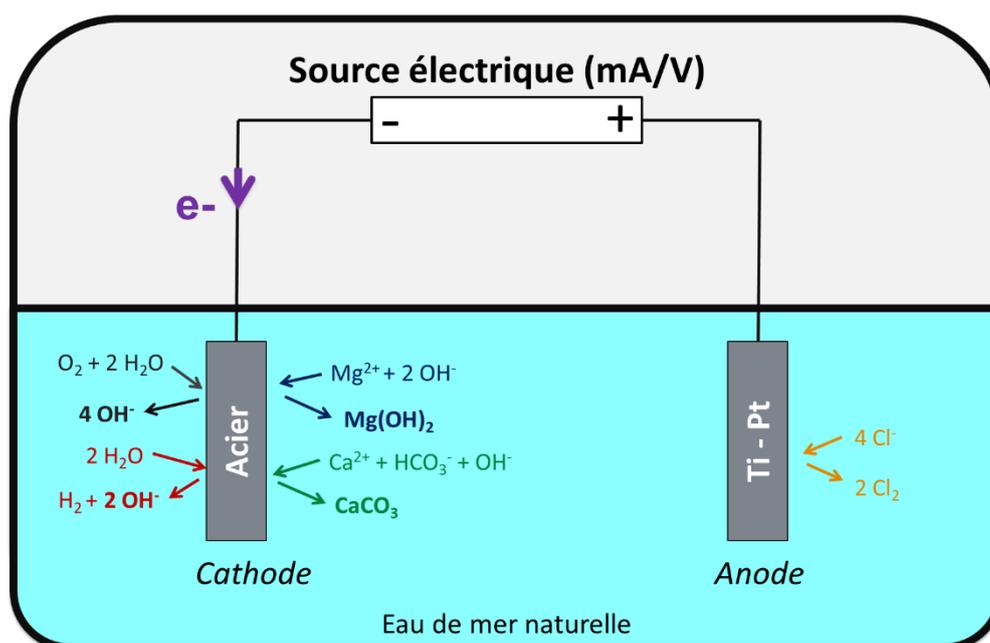


Figure 18. Schématisation du principe de formation de dépôt calcomagnésien.

A la cathode, une augmentation du pH interfacial, induite par l'intensité de la source électrique, a pour conséquence la modification du rapport $CaCO_3 : Mg(OH)_2$ et donc de la composition finale du dépôt calcomagnésien. En effet, sachant que le pH de précipitation de $Mg(OH)_2$ est supérieur à celui du $CaCO_3$ (**Eq. 17**) et (**Eq. 18**), la valeur du pH interfacial, influencée par de nombreux paramètres, conditionne alors la composition du dépôt.

III.2 Composition du dépôt calcomagnésien

Le dépôt calcomagnésien est constitué d'hydroxyde de magnésium, sous forme de brucite, et de carbonate de calcium, dont les proportions et la nature cristalline dépendront des conditions environnementales (température, ions présents, ...).

III.2.1 Formes allotropiques du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous plusieurs formes cristallines, pouvant être regroupées en deux groupes caractéristiques :

- Les formes anhydres (calcite, vaterite, aragonite) peu solubles, stables et dont les structures cristallines sont bien définies.
- Les formes hydratées (carbonate de calcium amorphe, carbonate de calcium monohydraté ou hexahydraté), peu stables thermodynamiquement.

L'ensemble de ces formes est présenté dans l'ordre décroissant de stabilité thermodynamique.

III.2.1.1 La calcite

C'est la forme allotropique la plus stable du carbonate de calcium à température et pression ambiante. Elle présente un réseau cristallin rhomboédrique, dont les paramètres de maille sont $a = 4,99 \text{ \AA}$ et $c = 17,66 \text{ \AA}$. Les cristaux de calcite sont reconnaissables par leur forme de cube déformé caractéristique (Figure 19).

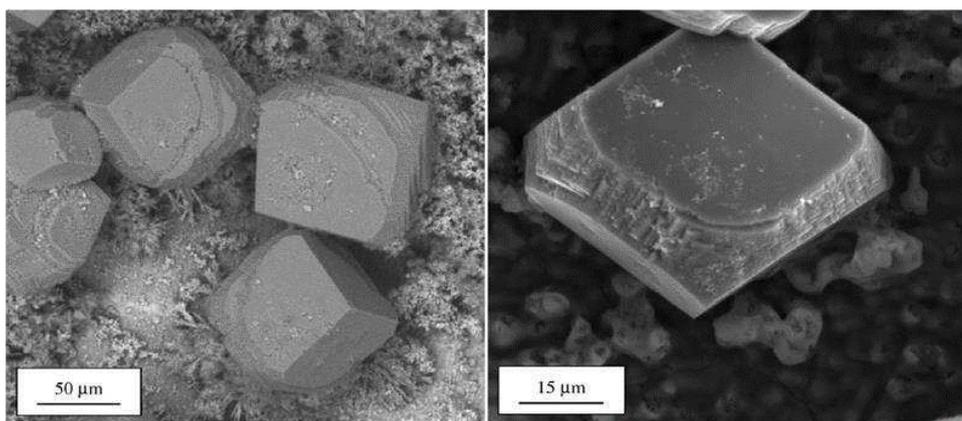


Figure 19. Images MEB de cristaux de calcite [51].

III.2.1.2 L'aragonite

L'aragonite est une forme de carbonate de calcium légèrement moins stable que la calcite à température et pression ambiante, mais il s'agit du polymorphe de $CaCO_3$ le plus stable à haute température. Ce minéral cristallise dans un système cristallin orthorhombique, dont les paramètres de mailles sont $a = 4,95\text{Å}$; $b = 7,968\text{Å}$ et $c = 5,741\text{Å}$. Comme le montre la Figure 20, l'aragonite est facilement reconnaissable par sa structure en forme d'aiguilles.

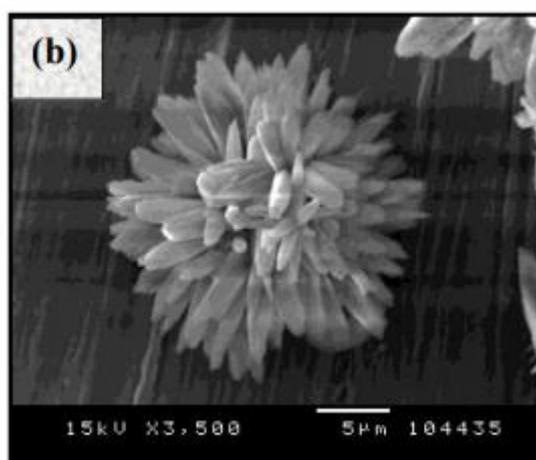


Figure 20. Photographie MEB d'un cristal d'aragonite [52].

La formation de cette variété allotropique est favorisée dans l'eau de mer grâce à la présence des ions Mg^{2+} , qui inhibent la formation de calcite, comme le présente Morse. *et al* sur la Figure 21 [53], issue de résultats expérimentaux. Elle devient en effet la forme majoritaire au-delà de $8^{\circ}C$ dès lors que le magnésium est présent. Elle constitue par ailleurs la majeure partie du squelette du corail, ainsi que des coquilles de nombreux crustacés.

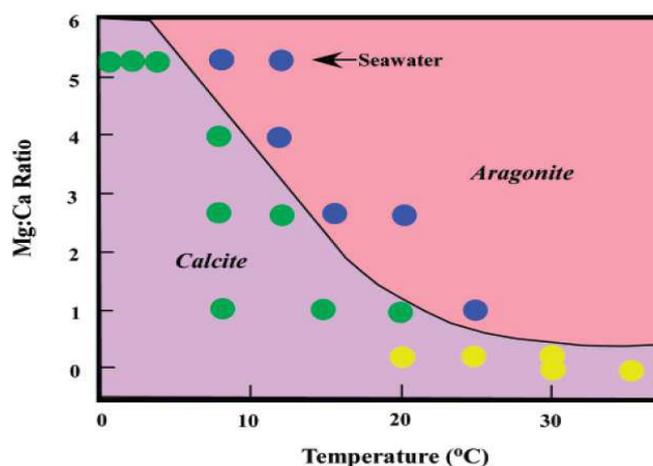


Figure 21. Influence du ratio Mg/Ca en fonction de la température sur la nucléation du carbonate de calcium. Les points bleus représentent l'aragonite, les jaunes la calcite et les verts de la calcite recouverte d'aragonite [53].

III.2.1.3 La Vatérite

C'est la forme la moins thermodynamiquement stable du carbonate de calcium anhydre. Elle cristallise selon une structure hexagonale, et a pour paramètres de maille $a = 4,13\text{Å}$ et $c = 8,49\text{Å}$. Au contact de l'eau, elle a tendance à se recristalliser sous forme calcite, ce qui la rend très peu présente à l'état naturel. Elle est toutefois observable dans des coquilles d'escargots [54]. La vatérite peut être rencontrée sous trois formes différentes : une forme de lentille, de rose des sables, et de fleur (Figure 22).

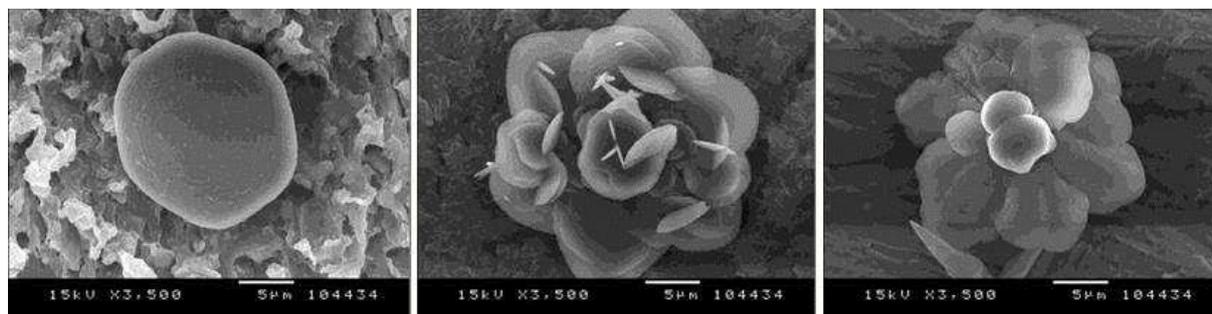


Figure 22. Photographie MEB de la vatérite, avec de gauche à droite les formes "lentille", "rose de sable" et "fleur" [52].

III.2.1.4 Le carbonate de calcium monohydraté et hexahydraté

Le carbonate de calcium monohydraté $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ou monohydrocalcite est métastable et nécessite la présence d'ions Mg^{2+} pour se former [55]. Cette forme est précurseur de l'aragonite, et est reconnaissable soit par sa forme sphérique (Figure 23), soit par une forme de « feuilles de livres » [56]. Elle cristallise sous une structure hexagonale, et elle a pour paramètres $a = 10,55\text{Å}$ et $c = 7,54\text{Å}$.

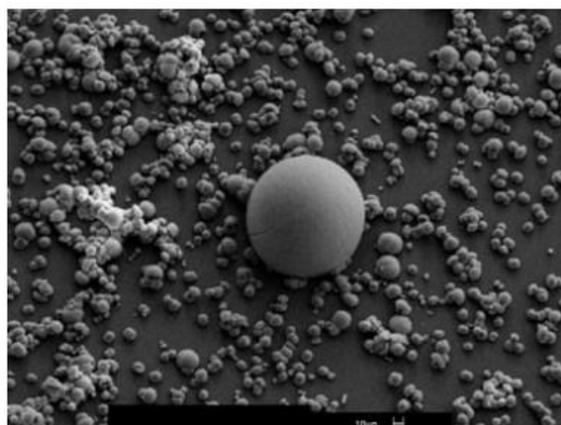


Figure 23. Photographie MEB de monohydrocalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de forme sphérique [57].

Le carbonate de calcium hexahydraté, aussi appelé Ikaïte, est très instable thermodynamiquement. Il cristallise dans des conditions très spécifiques, pour des températures proches de 0°C . Au-delà, il va se décomposer en forme anhydre. Cette forme cristallise selon un réseau monoclinique, et présente un faciès de fine plaquette.

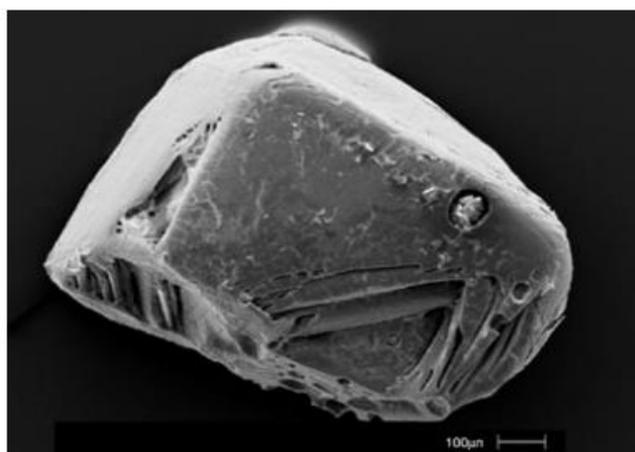


Figure 24. Photographie MEB d'Ikaïte $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [57].

III.2.1.5 Le carbonate de calcium amorphe (CCA)

Cette forme est la moins thermodynamiquement stable du carbonate de calcium, mais elle constitue un précurseur essentiel pour la germination de phase anhydre une fois son produit de solubilité dépassé [57].

III.2.2 L'hydroxyde de magnésium – $\text{Mg}(\text{OH})_2$

L'hydroxyde de magnésium ne précipite que sous une seule forme cristallographique, la brucite. De structure hexagonale, ses paramètres de maille sont les suivants : $a = 3,15 \text{ \AA}$ et $c = 4,77 \text{ \AA}$. Elle est composée de feuillets (Figure 25), et présente un aspect poreux et gélatineux.

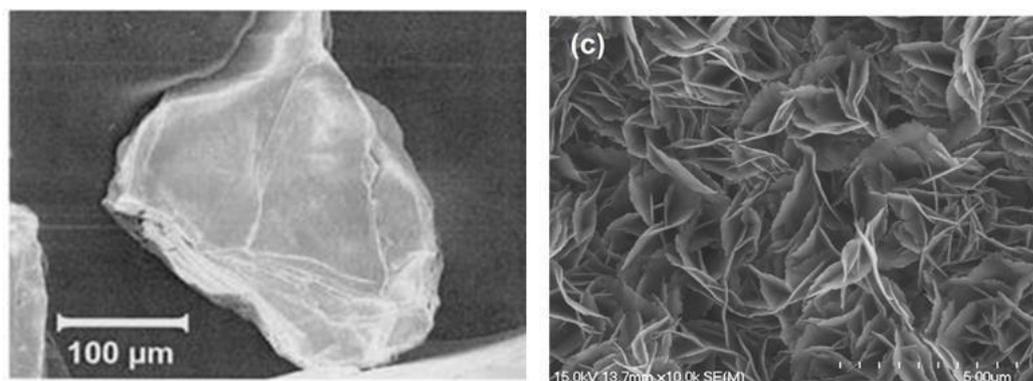


Figure 25. Images MEB de la surface de la brucite à différents grossissements [58].

III.3 Paramètres influençant la composition du dépôt calcomagnésien

La composition finale du dépôt calcomagnésien est dépendante de nombreux paramètres environnementaux. Ceux étudiés dans ces travaux de recherche seront détaillés par la suite, tandis que les paramètres non-observés ne figureront pas ici, puisqu'ayant fait l'objet récemment d'une review [59].

III.3.1 Le courant imposé

L'une des méthodes de protection cathodique des aciers s'effectue par courant imposé. Ainsi, suite aux réactions électrochimiques induites, il en résulte la formation d'un dépôt calcomagnésien à la surface du métal. Cette méthode par courant imposé permet de réguler la cinétique des réactions électrochimiques à l'interface du métal. Ainsi, si le courant imposé est assez faible, seule la réduction du dioxygène dissous à l'interface du métal se produira, ce dernier présentera un potentiel faiblement cathodique. Le pH interfacial augmentera alors légèrement favorisant la formation de carbonate de calcium. Néanmoins, la précipitation de carbonates de calcium sur la surface de l'électrode entraîne alors une diminution de sa surface active, ce qui va avoir pour effet de diminuer son potentiel pour permettre au courant de circuler. La technique par courant imposé est alors compliquée à mettre en œuvre car il sera alors nécessaire de réguler le courant afin que le potentiel ne devienne pas trop cathodique pouvant induire une fragilisation par l'hydrogène du fait de la réduction de l'eau (**Eq. 14**). Par contre, si on laisse le courant constant, il en suivra une diminution du potentiel du métal dans le domaine de la réduction de l'eau conduisant alors à une augmentation plus importante du pH interfacial et favorisant ainsi à la formation d'hydroxyde de magnésium. Le dépôt calcomagnésien présentera donc les deux phases après une certaine durée de polarisation.

Humble [60] a ainsi montré dès les années 50 que pour une faible valeur de courant imposé, soit $-50 \mu A. cm^{-2}$, le rapport $Ca: Mg$ est de 6 : 1.

Dans le cas où le courant imposé est plus élevé que celui correspondant à la réduction de l'oxygène dissout, les réductions de l'oxygène et de l'eau s'effectuent simultanément. La valeur de ce courant imposé contrôle ainsi l'apport d'électrons à la surface de l'électrode, et donc le pH interfacial. De cette manière, *Humble* [60] obtient un dépôt dont le rapport $Ca: Mg$ est de 1 : 6 pour un courant imposé de $-430 \mu A. cm^{-2}$, soit un ratio inversé par rapport à un dépôt formé à un courant présentant une valeur plus faible. *Akamine et Al.* [61] ont confirmé que le dépôt est majoritairement composé de carbonate de calcium pour un courant de $-50 \mu A. cm^{-2}$, alors qu'il l'est d'hydroxyde de magnésium pour un courant imposé de $-700 \mu A. cm^{-2}$.

III.3.2 Les sédiments

Les sédiments peuvent être parallèlement associés à la matière organique, puisque dans un milieu naturel, ceux-ci sont présents en suffisamment grande quantité pour interagir sur la formation et la croissance du dépôt calcomagnésien. *Deslouis et Al.* [62] ont étudié l'influence des argiles, notamment la montmorillonite et la kaolinite, lors de la formation du dépôt. Ils ont observé un retard significatif de la germination de $Mg(OH)_2$ et de $CaCO_3$ sur l'électrode, celle-ci prenant place sur les particules d'argile. Cependant, une fois que le dépôt commence à se former sur l'électrode (ici en or), la cinétique de formation reste inchangée. La seconde observation notable est que le délai de croissance sur l'électrode est proportionnel à la concentration en argile dans le milieu électrolytique. Ces faits ont aussi été mis en évidence par *Karoui et Al.* [63] et *Rousseau et Al.* [64]. Ces derniers ont aussi observé que la kaolinite ne présentait aucun effet sur la formation du carbonate de calcium lorsque l'électrolyte était exempt de magnésium.

III.3.3 Le pH

Comme il a été vu précédemment, le pH est un paramètre clé dans la formation du dépôt calcomagnésien. Il est en fait régulé par les réactions de réduction de l'oxygène dissout et de l'eau (**Eq. 13**) et (**Eq. 14**) dont l'effet sur la composition du dépôt calcomagnésien est très important. Il est cependant très compliqué de mesurer avec certitude le pH interfacial de l'électrode, puisque l'électrode pH doit être située au niveau de la couche de diffusion de

l'oxygène. Dans le cadre d'une formation d'un dépôt calcomagnésien par potentiel imposé, la zone de pH interfacial serait d'après *Tlili et al.* d'une épaisseur de $5 \mu m$ [65]. Ils ont pour cela mesuré les concentrations des ions HO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} et Ca^{2+} en fonction de la distance à l'électrode en or, polarisée sous $-1,0 V_{ECS}$.

Barchiche et al. ont proposé un montage spécifique, à base d'une sonde pH en verre plane et d'une électrode métallique en maille très fine, pour mesurer le pH interfacial [66]. Ils ont observé que le pH ne présente pas de variation linéaire avec le potentiel. Le pH se stabilise dans un premier temps à 9,3 pour un potentiel de $-0,6 V_{ECS}$, puis dans un second temps à une valeur de 9,6 pour un potentiel de $-1,05 V_{ECS}$. Ces deux plateaux correspondraient respectivement au passage de l'équation (Eq. 13) à l'équation (Eq. 14).

La composition du dépôt calcomagnésien a été étudié par *Neville et Al.* qui ont défini les pH de saturation des espèces potentiellement présentes au sein du dépôt. Ainsi, les ions calciums et carbonates précipitent sous forme calcite et aragonite pour des pH respectifs supérieurs à 7,4 et 7,5. Ces ions calcium sont donc en sursaturation dans une EMDN possédant un pH moyen de 8,2. Le magnésium ne peut quant à lui former de la brucite que pour des pH dont les valeurs sont supérieures à 9,5 [67].

Dans le cas d'agglomérat calcomagnésien en présence de sédiment et compte tenu du confinement du milieu eau de mer dans les pores de la matrice sédimentaire, le pH interne peut atteindre des valeurs encore plus élevées. En effet, *Zanibellato* a pu observer l'absence de dépôt autour de la grille lors d'une polarisation par courant imposé, ici de $-150 \mu A. cm^{-2}$, sur une grille d'acier carbone dans une matrice sableuse (Figure 26). Sur cette photographie, on peut apercevoir que le dépôt n'a pas précipité en contact de l'électrode, mais à une distance de plusieurs millimètres (jusqu'à $6 mm$).



Figure 26. Photographie d'une grille polarisée à $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ présentant une zone de vide entre la grille et le dépôt (Crédit : A. Zanibellato).

Le milieu confiné que forme le sable, couplé à une très faible agitation, induit un pH et un bullage de H_2 très important, limitant la formation de dépôt à l'extrême surface de l'électrode. En s'éloignant de celle-ci, les conditions hydrodynamiques entraînent la baisse du pH, ce qui permet alors une précipitation de dépôt. Bien que non mis en évidence, *Zanibellato* émet l'hypothèse qu'il s'agit de brucite puisque les dépôts formés ont été très friables.

III.3.4 Le temps

L'influence du temps a peu été étudié, notamment sur de longues durées. Une étude menée sur une durée de 10 jours par *Akamine et Kakishi* [61] montre que le temps d'expérience n'a pas d'effet sur la composition du dépôt mais uniquement sur sa masse finale. Pour un courant imposé de $-50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, le rapport $Ca : Mg$ reste constant ($\cong 0,5$) et la masse de dépôt croît selon la durée de l'expérience.

Dans une eau de mer artificielle et sur une électrode tournante en acier polarisée à $E = -1,0 V_{ECS}$, *Neville et Al.* [55] ont mis en avant qu'une couche, principalement formée de magnésium mais contenant du calcium, précipitait autour de l'électrode. Dans un second temps, un phénomène de germination / croissance prend place sur cette couche, et en forme une seconde à l'interface dépôt / solution, cette fois riche en calcium.

Goreau a émis l'hypothèse que le rapport $Ca : Mg$ augmente au sein du dépôt avec le temps [68]. Ce phénomène ferait suite à un événement de dissolution de la brucite pour des pH inférieurs à son pH de précipitation, particulièrement lorsque la brucite s'éloigne de la surface polarisée, et donc de l'interface présentant un pH élevé. La dissolution de ce dernier entraîne la production d'ions hydroxydes, augmentant localement le pH et permettant une

précipitation de carbonate en lieu et place de la brucite. Ce phénomène a aussi été observé par *Carré*, qui suggère que la dissolution de $Mg(OH)_2$ en $CaCO_3$ entraîne la formation de strates de brucite, sur lesquelles une fine couche de carbonate de calcium y est présente.

Zanibellato a mis en évidence ce phénomène de dissolution de la brucite lorsque la polarisation de l'électrode est stoppée. Le résultat de cette dissolution est la transformation de la brucite du dépôt calcomagnésien en aragonite. Ce phénomène est d'autant plus important que la surface réactive du dépôt est élevée. Ainsi, pour des échantillons broyés, la brucite se transforme presque totalement en aragonite après 48 heures d'agitation pour des concentrations inférieures à $0,15 \text{ g.L}^{-1}$. Au-delà, le calcium de la solution semble être le réactif limitant ces réactions de précipitation de carbonates après la dissolution de la brucite. Pour des échantillons sous forme de bloc (et donc de surface réactive beaucoup plus faible) la transformation a lieu mais à une cinétique moins importante. Ainsi, pour des concentrations de $0,15 \text{ g.L}^{-1}$ à 5 g.L^{-1} , environ 10 % en masse de brucite se transforme en $CaCO_3$ après 120 h d'essai.

III.3.5 La nature du substrat métallique

Le dépôt calcomagnésien peut être formé sur bon nombres d'électrodes métalliques, possédant un potentiel d'oxydo-réduction propre à chaque métal. *Barchiche* [69] a étudié l'impact de trois électrodes de natures différentes : une en fer, une en acier E24 et la dernière en or. De leur côté, *Salvago et Al.* [70], ainsi que *Carré* [71] ont étudié la formation de dépôt calcomagnésien sur électrodes en acier galvanisé.

Carré a observé que la couche de zinc de l'acier galvanisé tendait à se corroder pour disparaître après un mois de polarisation. Dans un premier temps, l'acier galvanisé va se comporter comme une électrode en zinc, présentant une surface active plus faible pour une polarisation cathodique. Au plus cette polarisation est cathodique, plus le dégagement de dihydrogène est important, ce qui aurait tendance à décaper la couche de zinc, rendant ainsi l'acier de l'électrode à nu.

III.4 Formation du conglomérat : association entre dépôt calcomagnésien et granulats

Le développement du conglomérat qui sera un objet d'étude de cette thèse, résulte donc de la formation de dépôt calcomagnésien en présence de granulats, de taille plus ou moins

importante. En présence de sédiments, nous avons vu que la cinétique du dépôt calcomagnésien était simplement décalée, mais restait inchangée une fois la précipitation entamée. Ici, les granulats sont des particules bien plus importantes, tel que des grains de sable ou des cailloux.

C'est *Zanibellato* [46] qui a récemment étudié la formation d'un tel matériau, à travers le procédé développé par Géocorail® (Figure 27). Il a en effet étudié plusieurs paramètres, dont l'influence de la densité de courant sur la formation d'un dépôt calcomagnésien autour d'une grille enterrée dans du sable, ainsi que l'interaction entre le dépôt et divers granulats.



Figure 27. Photographie d'un conglomérat formé à partir du procédé Géocorail®.

Dans le cas d'une grille enterrée dans du sable, les courbes potentiométriques sont légèrement plus cathodiques (environ -100 mV) par rapport aux courbes obtenues pour des grilles simplement immergées en eau de mer, quelle que soit la densité de courant imposée. *Zanibellato* justifie cela au fait que le contact du sable avec l'électrode diminue la surface active de celle-ci, induisant donc un courant appliqué plus important que ceux imposés. La détermination de la composition n'a pas pu être faite, mais les principales observations sont un diamètre et une prise de masse (en $g.cm^{-2}$) plus importante dans le cas des grilles immergées dans le sable. L'augmentation de la densité de courant accentuant d'autant plus cela, surtout pour les densités les plus élevées, où à $-200\ \mu A.cm^{-2}$, la différence de prise de masse est 10 fois plus élevée entre le dépôt calcomagnésien seul et celui ayant été en contact avec du sable.

Pour l'étude de l'influence des granulats, le choix de *Zanibellato* s'est porté sur des coquillages (milieux poreux, majoritairement composés de carbonate de calcium) et du gravier (milieu

dense et peu poreux). Ces deux sédiments utilisés semblent avoir été choisis puisqu'ils représentent un matériau disponible naturellement à l'échelle planétaire. Les densités de courant choisies sont de -150 et $-250 \mu A.cm^{-2}$, et les durées de 15, 30 et 60 jours. La conséquence principale de l'utilisation de ce type de granulats est une prise en masse beaucoup plus importante dans le cas de graviers, avec des rapports de 10 entre les conglomérats formés sous $-250 \mu A.cm^{-2}$ après 30 jours. Cette différence est moins marquée à $-150 \mu A.cm^{-2}$. Les coquillages (ici coquilles d'huîtres), présentent un rôle très minime sur la prise de masse du conglomérat, dont les résultats sont très proches des grilles « nues ». Concernant la composition du dépôt calcomagnésien précipité, il s'avère que la présence de granulats tend à diminuer la concentration générale en $CaCO_3$ du dépôt par rapport aux échantillons de dépôt calcomagnésien seul. La densité de courant agit aussi sur ce paramètre, puisqu'une valeur plus élevée entrainera l'obtention d'un dépôt dont la concentration en carbonate de calcium sera moins élevée.

De notre côté, nous allons tenter d'étudier une formation de conglomérat avec un procédé identique, mais en faisant varier plusieurs paramètres, tel que la composition de l'électrode, la nature des granulats, et la densité de courant appliquée.

IV. OBJECTIFS

C'est à travers les problématiques évoquées précédemment que s'inscrit ce travail de thèse. Il s'agit ici d'évaluer les différentes propriétés du conglomérat dépôt calcomagnésien/scories dans le but d'une utilisation pour la protection contre l'érosion marine, tout en valorisant des déchets industriels miniers dans une nouvelle application. Pour cela, nous allons nous appuyer sur le procédé électrochimique visant la précipitation du dépôt calcomagnésien sur une électrode métallique. La présence d'un granulats (sable, gravier...) lors de la croissance du dépôt permet la synthèse d'un conglomérat, identique au grès de plage (aussi appelé beach-rock). L'hypothèse avancée est que la scorie peut faire office de granulats, et peut se faire « piéger » dans la matrice du dépôt calcomagnésien. Ainsi, il serait possible de valoriser la scorie à travers un béton adapté à une lutte contre l'érosion, avec des formes en adéquation avec le milieu à protéger (plat, cylindrique...).

Dans un premier temps (chapitre III), nous allons donc déterminer les caractéristiques non connues d'un type de scories minières produites en Nouvelle-Calédonie. Puis nous nous

sommes posé cette question : comment ces scories réagissent-elles en milieu marin ? Pour y répondre, leur toxicité potentielle a été observé à travers divers essais de lixiviation, forcée ou en milieu naturel. Enfin, nous allons essayer de mettre en évidence la capacité de carbonatation minérale des scories.

Les connaissances obtenues nous permettront d'étudier dans un deuxième temps (chapitre IV) la question : ces scories peuvent-elles être un granulats compatible avec le procédé Géocorail® ? Et si oui, dans quelles mesures la composition et la masse du dépôt calcomagnésien sont affectées ? Plusieurs paramètres, dont la durée d'essai et la densité de courant imposé seront notamment observés. Des échantillons témoins de dépôt calcomagnésien seul et de conglomérat formé à partir de sable local seront alors utilisés à titre de comparaison.

Enfin, dans le troisième et dernier temps (chapitre V), l'une des interrogations repose sur la stabilité du conglomérat post-formation. En effet, une fois formé, est-il adapté à une utilisation *in situ* ? Comment évolue sa composition au fil du temps ? Des essais de vieillissement et de dissolution du conglomérat seront développés afin de répondre à ces différents points.

Bibliographie

- [1] C. Wilkinson, Status of Coral Reefs of the World: 2008., Global Coral Reef Monitoring Network, 2008.
- [2] E. Howes, «An updated synthesis of the observed and projected impacts of climate change on the chemical, physical and biological processes in the ocean.,» *Frontiers in Marine Science*, vol. 2, p. 36, 2015.
- [3] M. Iglesias-Rodriguez, Ocean Acidification, Springer, Éd., Earth Sytem Monitoring, 2013.
- [4] J. Havenhad, «How will Ocean Acidification Affect Baltic Sea Ecosystems? An Assessment of Plausible Impacts on Key Functional Groups,» *AMBIO*, vol. 41, pp. 637-644, 2012.
- [5] I. Dincer, Global Warming, Springer, Éd., Green Energy and Technology, 2010.
- [6] T. Gretta, «Ocean warming hotspots provide early warning laboratories for climate change impacts,» *Fish Biologiy and Fisheries*, vol. 24, pp. 409-413, 2014.
- [7] ANCORIM, «Panorama des solutions douces de protection des côtes.,» Réseau Atlantique pour la Prévention et la Gestion des Risques Littoraux.
- [8] d. l. d. D. d. e. d. l. M. Ministère de l'Ecologie, La gestion du trait de côte, Quae, 2010.
- [9] M. Garcin et M. Vendé-Leclerc, «Rapport préliminaire: observations, état des lieux et constats.,» Observatoire du Littoral de Nouvelle-Calédonie, 2014.
- [10] M. Garcin et M. Vendé-Leclerc, «Bilan des actions 2014: Cartographie et analyses des évolutions temporelles des sites pilotes.,» Observatoire de Nouvelle-Calédonie, 2015.
- [11] M. Garcin et M. Vendé-Leclerc, «Bilan des actions 2015: Typologie, méthode et suivi des sites pilotes.,» Observatoire du Littoral de Nouvelle-Calédonie, 2016.
- [12] M. Garcin, . M. Vendé-Leclerc, P. Maurizot, G. Le Cozannet, B. Robineau et A. Nicolae-Lerma, « Lagoon islets as indicators of recent environmental changes in the South Pacific

- The New Caledonian example,» *Continental Shelf Research*, vol. 122, pp. 120-140, 2016.
- [13] Y. Bencivengo, « Naissance de l'industrie du nickel en Nouvelle-Calédonie et au-delà, à l'interface des trajectoires industrielles, impériales et coloniales (1875-1914),» *Journal de la Société des Océanistes*, pp. 137-150, 2014.
- [14] SLN, «Rapport de Positionnement aux Meilleures Techniques Disponibles,» Nouméa, 2013.
- [15] F. K.Crundwell, *Extractive metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-group metals*, Elsevier, 2011.
- [16] LNC, «Le remblai du port à l'essai,» *Les Nouvelles Calédoniennes*, 18 07 2016.
- [17] B. Vedrenne et P. Scharr, «Procédé pour la formation de ciment ou béton par électrolyse». Brevet WO 2005047571 A3, 2005.
- [18] F. SCHOEFS, M. ANDRE, J. BAZIN, C. FOUACHE et H. PAYRAUDEAU, «Techniques de prévention des pathologies de corrosion des structures métalliques.,» ARC'ANTIQUE, Nantes.
- [19] P. Blazy et E. Jdid, *Introduction à la métallurgie extractive*, Techniques de l'ingénieur, 1997.
- [20] J. Chawlowksi, *Scories métallurgiques*, Encyclopædia Universalis.
- [21] C. Klein, *Minerals and Rocks: Exercises in Crystallography, Mineralogy, and Hand Specimen Petrology*, 1989: John Wiley & Sons.
- [22] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole et W. Davenport, *Extractive Metallurgy of Copper*, Elsevier, 2011.
- [23] Z. Zulhan, *Iron and steelmaking slags: are they hazardous waste?*, Institut technologique de Bandung, 2013.

- [24] V. Canivet et J. F. Fruget, «Écocompatibilité des eaux de percolation de déchets stabilisés,» *Déchets sciences et techniques*, vol. 28, pp. 8-14, 2002.
- [25] P. Roger, «Mémento Roches et minéraux industriels : Ponces et pouzzolanes.,» BRGM, Orléans, 1992.
- [26] S. Salem, H. Khelafi, D. Kerdal et S. Ait-Soura, «Utilisation des scories de hauts-fourneaux pour l'amélioration des ciments pétroliers classes «G»,» *Materials and Structures*, n° 134, pp. 253-256, 2001.
- [27] A. K. Saha et P. K. Sarker, «Compressive strength of mortar containing ferronickel slag as replacement of natural sand,» *Procedia Engineering*, vol. 171, pp. 689-694, 2017.
- [28] A. K. Saha, M. N. N. Khan et P. K. Sarker, «Value added utilization of by-product electric furnace ferronickel slag as construction materials: A review,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 134, pp. 10-24, 2018.
- [29] D. Ochida, L'utilisation des Scories de Nickel de Nouvelle-Calédonie dans le Génie Civil, Nouméa, 1984.
- [30] A. Drizo, C. Forget, R. Chapuis. P et Y. Comeau, «Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentine,» *Water Research*, n° 140, pp. 1547-1554, 2006.
- [31] A. Drizo, J. Cummings, D. Weber, E. Twohig, E. Druschel et B. Bourke, «New Evidence for Rejuvenation of Phosphorus Retention Capacity in EAF Steel Slag,» *Environ. Sci. Technol*, n° 142, pp. 6191-6197, 2008.
- [32] S. Diener, L. Andreas, I. Herrmann, H. Ecke et A. Lagerkvist, «Accelerated carbonation of steel slags in a landfill cover construction,» *Waste Management*, n° 130, pp. 132-139, 2010.
- [33] L. Seonhye, K. Ji-Whan, C. Soochun, B. Jun-Hwan et L. Seung-Woo, «CO₂ sequestration technology through mineral carbonation: An extraction and carbonation of blast slag,» *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 16, pp. 336-345, 2016.

- [34] S. Yadav, et A. Mehra, «Experimental study of dissolution of minerals and CO₂ sequestration in steel slags,» *Waste Management*, n° 164, pp. 348-357, 2017.
- [35] F. Bodéan, L. Bailly, P. Piantone, A. Seron et S. Touzé, «Carbonatation minérale - Potentiels in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentations en laboratoire,» BRGM, 2006.
- [36] T. Augé, «Potentiel de piégeage du CO₂ par les scories de la pyrométyallurgie du nickel,» CNRT, Nouméa, 2016.
- [37] T. Takabashi et D. Goldberg, «Secure, long-term sequestration of CO₂ in deep saline aquifers associated with oceanic and continental basaltic rocks.,» *Deep Sea & CO₂*, pp. 411-417, 2000.
- [38] L. G. H. Van Der Meer, «Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in The Netherlands,» *Energy Conversion and Management*, n° 133, pp. 611-618, 1992.
- [39] L. Turri, «Stockage du CO₂ par carbonatation minérale de l'olivine : étude du procédé global pour la valorisation des produits de la réaction et la séparation des particules de chromite par flottation,» Université de Lorraine, 2017.
- [40] M. D. Argyle et K. J. Reddy, «Simultaneous Capture and Mineralization of Coal Combustion Flue Gas Carbon Dioxide (CO₂),» *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 1574-1583, 2011.
- [41] J. Fagerlund et R. Zevenhoven, «An experimental study of Mg(OH)₂ carbonation,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, n° 15, pp. 1406-1412, 2011.
- [42] R. Zevenhoven, J. Fagerlund et J. Kibiwot Songok, «CO₂ mineral sequestration: developments toward large-scale application,» *Greenhouse gases*, n° 11, pp. 48-57, 2010.
- [43] J. H. Kwak, J. Z. Hu, D. W. Hoyt, J. A. Sears, C. Wang, K. M. Rosso et A. R. Felmy, «Metal carbonation of forsterite in supercritical CO₂ and H₂O using solid state ²⁹Si, ¹³C NMR spectroscopy.,» *J. Phys. Chem*, n° 114, pp. 4126-4134, 2010.

- [44] R. Baciocchi, G. Costa, A. Poletti et R. Pomi, «Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage,» *Energy Procedia*, n° 11, pp. 4859-4866, 2009.
- [45] C. Rousseau, «Etude du dépôt calco-magnésien formé sous protection cathodique,» Université de Caen, 2008.
- [46] A. Zanibellato, «Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral,» La Rochelle, 2016.
- [47] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, S. Touzain et B. Tribollet, «Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques - I. Deposit of CaCO₃ without Mg(OH)₂,» *Electrochimica Acta*, vol. 43, pp. 1891-1901, 1998.
- [48] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain et B. Tribollet, «Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)₂ without CaCO₃,» *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 1837-1845, 2000.
- [49] W. Stumm et J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Environmental Science and Technology, 1995.
- [50] M. Roches, J. Desbarres, C. Colin, A. Jardy et D. Bauer, *Chimie des solutions*, 1990: Lavoisier.
- [51] H. Elfil et H. Roques, «Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon,» *Desalination*, vol. 137, pp. 117-186, 2001.
- [52] H. Teghidet, «Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite,» Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [53] J. Morse, R. Arvidson et A. Lüttge, «Calcium carbonate formation and dissolution,» *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 342-381, 2007.

- [54] H. Ma et I. Lee, «Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls,» *Materials Science and Engineering*, vol. 26, pp. 721-723, 2006.
- [55] E. Loste, R. Wilson, R. Seshadri, et F. Meldrum,, «The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies.,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 254, pp. 206-218, 2003.
- [56] C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, M. Jeannin et O. Gil, «Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment,» *Corrosion Science*, n° %152, pp. 2206-2218, 2010.
- [57] M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, S. Joiret, G. Maurin¹ et P. Rousseau¹, «Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy.,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, pp. 10-16, 2001.
- [58] O. Gil, P. Refait, J. Memet et L. Seguy, «Étude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique : dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire.,» *Journal européen d'hydrologie*, vol. 31, pp. 167-182, 2000.
- [59] C. Carré, A. Zanibellato, M. Jeannin, R. Sabot, P. Gunkel-Grillon et A. Serres, «Electrochemical calcareous deposition in seawater. A review,» *Environmental Chemistry Letters*, n° %118, pp. 1193-1208, 2020.
- [60] H. Humble, «Cathodic protection of steel in sea water with Magnesium anodes.,» *Corrosion*, vol. 4, p. 358, 1948.
- [61] K. Akamine et I. Kashiki, «Corrosion protection of steel by calcareous electrodeposition in seawater (Part 1) - Mechanism of electrodeposition,» *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering*, vol. 51, pp. 496-501, 2002.
- [62] C. Deslouis, P. Falaras, O. Gil, M. Jeannin, V. Maillot et B. Tribollet, «Influence of clay on calcareous deposit in natural and artificial sea water,» *Electrochimica Acta*, n° %151, pp. 3173-3180, 2005.

- [63] H. Karoui, M. Tlili, B. Riffault, M. Ben Amor, H. Mosrati, R. Mosrati et O. Gil, «Influence of clay suspensions on the precipitation of CaCO₃ in seawater.,» *Crystal Research and Technology*, vol. 45, n° 13, pp. 259-266, 2010.
- [64] C. Rousseau, F. Baraud, L. Leleyter, M. Jeannin et O. Gil, «Kaolinite influence on calcareous deposit formation,» *Electrochimica Acta*, n° 155, pp. 196-203, 2009.
- [65] M. Tlili, M. Ben Amor, C. Gabrielli, H. Perrot et B. Tribollet, «Influence of the Interfacial pH on Electrochemical CaCO₃ Precipitation.,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, pp. C765-C771, 2003.
- [66] C. Barchiche, C. Deslouis, O. Gil, P. Refait et B. Tribollet, «Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature.,» *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 2833-2839, 2004.
- [67] N. Ce et S. Paul, «The Effect of Temperature and Local pH on Calcareous Deposit Formation in Damaged Thermal Spray Aluminum (TSA) Coatings and Its Implication on Corrosion Mitigation of Offshore Steel Structures.,» *Corrosion*, vol. 7, p. 52, 2017.
- [68] T. Goreau, «Marine Electrolysis for Building Materials and Environmental Restoration,» *INTECH open science*, vol. 13, pp. 273-290, 2012.
- [69] C. Barchiche, «Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle.,» Thèse de l'Université de La Rochelle, 2004.
- [70] G. Salvago, S. Maffi, A. Benedetti et L. Magagnin, «Coating electroaccretion on galvanized iron and aluminum in seawater.,» *Electrochimica Acta*, n° 150, pp. 169-178, 2004.
- [71] C. Carré, «Rôle de la pollution par les métaux et de leur captage par un dépôt calcomagnésien formé en volume sur acier galvanisé en eau de mer.,» Nouméa, 2017.
- [72] B. Piot et D. Schlumberger, «Le procédé de slag-mix: des scories de haut-fourneau mélangées à la boue pour cimenter les puits,» *Pétrole et Technique*, n° 18, p. 389, 1994.

- [73] M. C. Prat, Y. Lageat et T. Auly, *Le littoral, paysages et dynamiques naturelles*, Bordeaux: Edition confluentes, 2015.
- [74] J. J. Emery, «Utilisation des scories d'aciérie dans la construction des autoroutes canadiennes,» *La Revue de Métallurgie*, Ontario, 1978.
- [75] C. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain et B. Tribollet, «Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 3—Deposit of CaCO₃ in the presence of Mg(II).,» *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 1645-1654, 2003.
- [76] R. A. Berner, «The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water.,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 39, pp. 489-504, 1975.
- [77] A. Mucci et J. Morse, «The solubility of calcite in seawater solutions of various magnesium concentration, $I_t = 0.697$ m at 25 °C and one atmosphere total pressure.,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, pp. 815-822, 1984.
- [78] H. Möller, «The influence of Mg²⁺ on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater.,» *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 1992-2001, 2007.
- [79] G. Nancollas, T. Kazmierczak et E. Schuttringer, «Controlled Composition Study of Calcium Carbonate Crystal Growth: The Influence of Scale Inhibitors.,» *Corrosion*, vol. 37, pp. 76-81, 1981.
- [80] L. Beaunier, C. Gabrielli et G. Poindessous, «Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 501, pp. 41-53, 2001.
- [81] R. Perry et D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, 1997.
- [82] C. Carré, P. Gunkel-Grillon, A. Serres, M. Jeannin, R. Sabot et T. Quiniou, «Calcareous electrochemical precipitation, a new method to trap nickel in seawater,» *Environmental Chemistry Letters*, vol. 15, pp. 151-156, 2016.

- [83] C. Gabrielli, G. Maurin, H. Perrot, G. Poindessous et R. Rosset, «Investigation of electrochemical calcareous scaling: Potentiostatic current– and mass–time transients.,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 1538, pp. 133-143, 2002.
- [84] C. Godart et C. Dagbert, «Impact de l'environnement marin sur la formation du dépôt calcomagnésien: rôle de la matière organique.,» *Matériaux et techniques*, vol. 92, pp. 27-32, 2004.

Chapitre II – Techniques expérimentales

I. CONDITIONS DE FORMATION ET DE SYNTHÈSE DU DÉPÔT CALCOMAGNÉSIE	53
I.1 LES ÉLECTRODES	53
• ÉLECTRODE DE TRAVAIL	53
• <i>CONTRE-ÉLECTRODE</i>	54
I.2 L'ÉLECTROLYTE	55
I.2.1 EAU DE MER ARTIFICIELLE (EDMA)	55
I.2.2 EAU DE MER NATURELLE (EDMN)	55
I.3 MONTAGES EXPERIMENTAUX	57
I.3.1 EN LABORATOIRE	57
I.3.2 <i>IN SITU</i>	59
I.4 MESURES ELECTROCHIMIQUES	62
II. TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	62
II.1 ANALYSES DES PROPRIÉTÉS DE VOLUME ET DE SURFACE	62
II.1.1 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	62
II.1.2 MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN	64
II.1.3 MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	65
II.2 CARACTÉRISATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE	67
II.2.1 SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION ATOMIQUE PAR PLASMA À COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES)	67
II.2.2 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)	68
III. CARACTÉRISATION SPÉCIFIQUE DES SCORIES MINIÈRES	69
III.1 ANALYSES PHYSIQUES	69
• TENEUR EN EAU ET DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE	69
• MASSES VOLUMIQUES	70
• COMPACTITÉ GRANULAIRE ET POROSITÉ	71
III.2 ANALYSES CHIMIQUES	72
III.2.1 POINT DE CHARGE NULLE	72
III.2.2 COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE	72

III.3	INTERACTIONS AVEC LE MILIEU MARIN EXTERIEUR ET COMPORTEMENT DANS LE TEMPS	72
III.3.1	LIXIVIATION	73
III.3.2	EXTRACTION CINETIQUE	73
III.3.3	VEILLISSEMENT	74
BIBLIOGRAPHIE		75

La plupart des expériences menées pour répondre aux questions abordées dans cette thèse ont été réalisées au sein du laboratoire ISEA de l'Université de la Nouvelle-Calédonie. Concernant les travaux *in situ*, ils ont été mis en place sur un site déporté dans la baie de Numbo, au cœur du lagon calédonien. Enfin, quelques essais complémentaires ont été réalisés au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE, UMR CNRS 7356) de l'Université de La Rochelle. Les dispositifs expérimentaux, les conditions choisies et les techniques d'analyses utilisées sont décrits dans la suite.

I. Conditions de formation et de synthèse du dépôt calcomagnésien

1.1 *Les électrodes*

- *Electrode de travail*

Deux types d'électrodes en acier galvanisé ont été utilisés pour les expériences impliquant la formation du dépôt calcomagnésien : une première grille dont la maille est un carré de 12 mm de côté pour les essais réalisés en laboratoire (Figure 28 (a)), la seconde grille étant dédiée aux expériences *in situ* (Figure 28 (b)) possède un maillage de 6 mm.

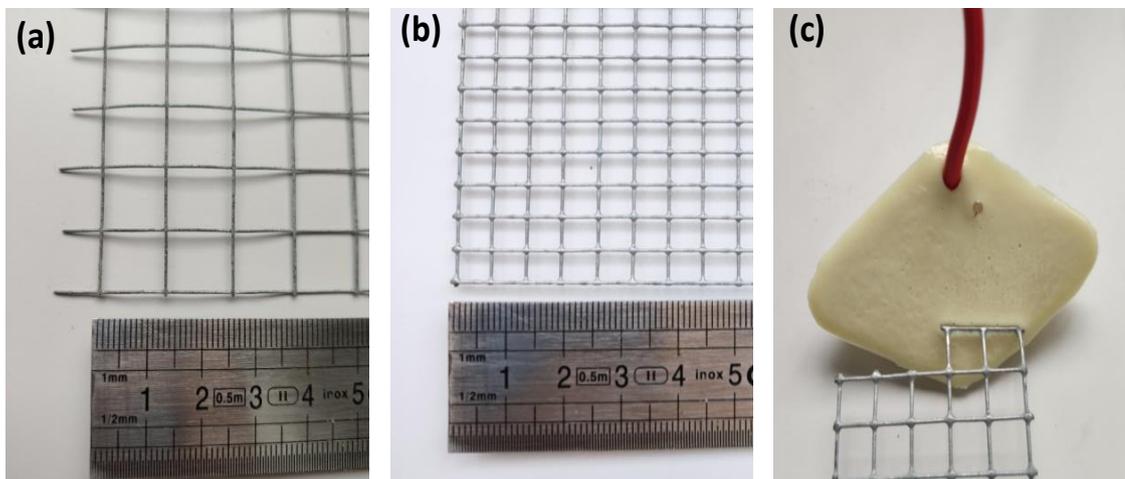


Figure 28. Photographies d'une grille en acier galvanisée: avec un grand maillage de 12 mm (a), un petit maillage de 6 mm (b) et d'une grille dont la soudure est enrésinée (c).

Les bobines de grillage ont été découpées afin d'obtenir des surfaces actives d'électrodes de l'ordre de 20 cm^2 pour les essais en laboratoire, et jusqu'à 200 cm^2 pour les essais en conditions *in situ*. Pour faire passer le courant permettant l'électrolyse, un contact électrique est réalisé sur chaque électrode, en soudant un fil de cuivre. Ces électrodes étant immergées

dans l'eau de mer, la soudure est enfin protégée par un enduit de résine (Figure 28 (c)) afin de garantir l'étanchéité.

La composition surfacique de ces deux aciers galvanisés a été déterminée par spectrométrie de fluorescence X en laboratoire au LaSIE, et est présentée dans le Tableau 2 ci-dessous (exprimée en % massique). L'épaisseur moyenne de la couche de zinc est d'environ 5 μm .

Electrode	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cl</i>	<i>Pb</i>	<i>K</i>	<i>Mn</i>
Laboratoire (12 mm)	92,99 ± 0,46	4,73 ± 0,02	1,24 ± 0,01	1,00 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,01 ± 0,01
<i>In situ</i> (6 mm)	80,38 ± 0,40	7,07 ± 0,04	9,26 ± 0,05	0,33 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,02 ± 0,01

Tableau 2. Composition surfacique des électrodes en acier galvanisé en pourcentage massique.

L'importante quantité de chlore présente en surface provient probablement du stockage à l'air libre des bobines d'acier galvanisé, ce qui autorise la déposition de sels marins présents dans l'atmosphère par évaporation de l'eau de mer.

- Contre-électrode

Les contre-électrodes utilisées pour permettre la réaction électrochimique sont constituées en titane platiné, de surface de métal de 100 cm^2 (Figure 29).

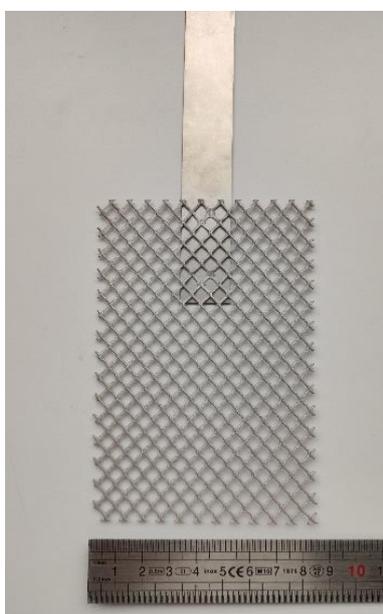


Figure 29. Photographie d'une contre-électrode en titane platiné.

1.2 L'électrolyte

Comme mentionné dans le chapitre I, les caractéristiques de l'eau de mer influencent fortement sur les réactions de formation et de croissance du dépôt calcomagnésien. Aussi les expériences menées dans cette thèse l'ont toutes été dans des solutions d'eau de mer dont la composition a été préalablement fixée pour l'Eau De Mer Artificielle ou EDMA, ou mesurée lors de l'utilisation d'Eau De Mer Naturelle ou EDMN.

1.2.1 Eau de mer artificielle (EDMA)

L'EDMA a été synthétisée à partir d'une simplification de la norme ASTM D1141. En effet, cette norme regroupe les concentrations des dix sels principaux de l'eau mer, mais de nombreuses études ont montré que le comportement reste inchangé si seulement six d'entre eux sont employés [1] [2] [3], puisqu'ils représentent 99,6 % de la quantité totale normée. La composition de l'EDMA utilisée dans nos expériences est rapportée dans le Tableau 3 suivant.

Sels	$NaCl$	$MgCl_2, 6H_2O$	Na_2SO_4	$CaCl_2, 2H_2O$	KCl	$NaHCO_3$
Concentration ($g.L^{-1}$)	24,545	11,101	4,091	1,544	0,695	0,235

Tableau 3. Composition de l'eau de mer artificielle synthétisée à partir de la norme ASTM D1141.

Pour étudier l'influence des ions magnésium et calcium lors d'expériences de vieillissement et d'induration des scories, deux solutions supplémentaires d'EDMA ont aussi été synthétisées, l'une sans sel de magnésium $MgCl_2, 6H_2O$, appelée **EDMA – Mg**, et l'autre sans sel de calcium $CaCl_2, 2H_2O$ appelée **EDMA – Ca**. Cependant, pour conserver constante la salinité de l'EDMA produite, du chlorure de sodium en quantité correspondante a été ajouté aux solutions. Enfin, le pH final des solutions a été ajusté à 8,2 par l'ajout de pastilles d'hydroxyde de potassium, afin de se rapprocher du pH moyen de l'eau de mer naturelle.

1.2.2 Eau de mer naturelle (EDMN)

Deux sources d'EDMN ont été considérées dans nos expériences. La première correspond à l'EDMN prélevée dans l'océan Pacifique en Nouvelle-Calédonie, à proximité de Nouméa. Ce type de solutions provient donc du lagon calédonien sous climat tropical, profond d'en moyenne 25 m, très peu chargé en particules et sédiments, avec des températures oscillant entre 25°C en saison fraîche jusqu'à 29°C en saison chaude. La seconde source d'EDMN correspond à des essais réalisés à La Rochelle, donc avec de l'eau sous climat tempéré

provenant de l’océan Atlantique. Ce dernier présente des variations de température allant de 11°C à 20°C selon la saison, et sa turbidité, contrairement au lagon, y est très élevée, ce qui induit une eau plus trouble et chargée en sédiments. Bien que distants de plus de 17000 km et possédant des températures moyennes et turbidité bien différentes, les deux types d’eau de mer présentent une composition assez proche (Tableau 4 suivant). A titre de comparaison, la composition de l’EDMA suivant la norme modifiée présentée au-dessus est également rapportée.

Concentration (mg.L ⁻¹)	Ca	K	Mg	Na	S	Zn
EDMN NC	423,34	480,24	1162,86	10748,0	1140,61	0,06
EMDN LR	413,18	293,48	1250,19	N.A	976,74	0,00
EDMA	419,84	444,65	1029,03	9812,5	1172,11	N.D

Tableau 4. Composition des eaux de mer naturelles prélevées à Nouméa (EDMN NC) et La Rochelle (EMDN LR), ainsi que celle de EDMA. Les concentrations ont été obtenues par spectroscopie d’émission atomique par plasma à couplage inductif (N.A = non analysé ; N.D = non détecté).

Ces eaux de mer ont ainsi été prélevées sur différents sites localisés aux coordonnées GPS suivantes :

- pour Nouméa :
 - Anse Paddon (presqu’île de Nouville) : 22° 15' 39.7" S, 166° 24' 14.5" E ; le prélèvement manuel à eu lieu durant les années 2017 et 2018 ;
 - Anse Vata : 22° 18' 11.2" S, 166° 26' 19.3" E ; ce site correspond à l’Aquarium des Lagons qui nous permis de réaliser des expériences de longue durée dans des bacs à l’abri des intempéries, assurant également un renouvellement par pompage et filtrage et de l’eau de mer. La conséquence est une composition similaire de l’EDMN de l’Anse Paddon, à l’exception du Zinc qui a été éliminé ;
- La Rochelle : plage de Besselue 46° 8' 0.7" N, 1° 8' 56.7" W ; prélèvement manuel lors de l’hiver 2018-2019.

Après prélèvement, ces eaux de mer ont été filtrées par un filtre de 30 µm puis ont été exposée aux rayonnements UV par une lampe pendant une durée minimum de 24 heures, afin de supprimer tout organisme biologique pouvant influencer la formation du dépôt calcomagnésien.

1.3 Montages expérimentaux

1.3.1 En laboratoire

Pour former le dépôt calcomagnésien par électrochimie, un montage classique à 3 électrodes (Figure 30) a été mis en place. La cellule est composée de l'électrode de travail en acier galvanisé, d'une contre électrode en titane platiné, et d'une électrode de référence de type CALOMEL ($E_{ECS} = +0,241 V_{ESH}$). Cette dernière est préalablement contrôlée et saturée au KCl ($3 mol.L^{-1}$) avant chaque essai. Cette précaution est très importante, en particulier lorsque les durées d'expérimentation deviennent importantes. Ainsi, tous les potentiels mesurés par la suite seront exprimés par rapport à cette électrode de référence.

Comme présenté dans le chapitre I (§III.1.2), la réduction de l'oxygène et de l'eau au niveau de l'électrode de travail s'accompagne d'une oxydation des ions chlorures au niveau de la contre-électrode, entraînant une formation de dichlore et donc d'eau de Javel qui va provoquer l'acidification de la solution. Pour éviter cette acidification qui va limiter la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien, la contre-électrode est donc séparée de la solution principale en l'immergeant dans un bécher d'EDMN, les deux compartiments ainsi constitués étant reliés par un pont salin (Figure 30) qui garantit le transfert des charges pour que les réactions électrochimiques aient lieu.

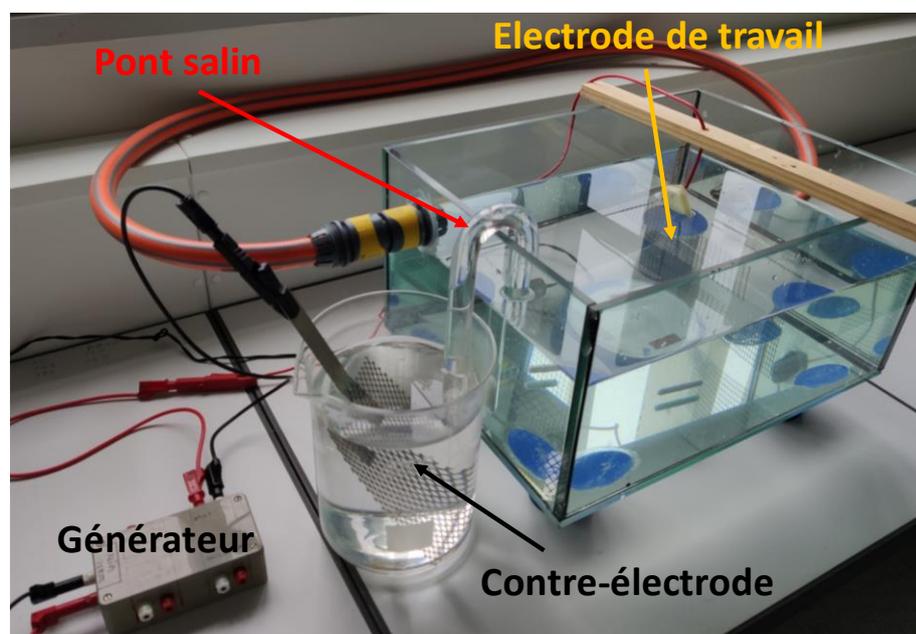


Figure 30. Photographie du montage électrochimique utilisé pour la formation de dépôt calcomagnésien.

Dans les cas où l'utilisation de granulats, scories ou sable, est nécessaire, la grille est fixée dans une petite cage, qui est par la suite remplie de granulat (Figure 31). Cette dernière repose sur les bords de l'aquarium pour permettre une agitation et un renouvellement aisé de la solution.

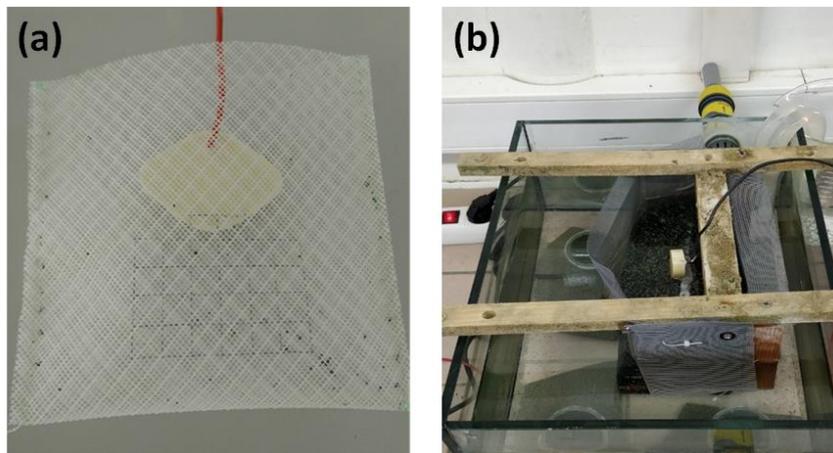


Figure 31. Photographies d'une poche en moustiquaire (a) et d'une cage en moustiquaire (b) utilisés pour permettre le contact de l'électrode avec le granulat.

L'agitation a été réalisée à l'aide d'agitateurs magnétiques situés sous l'aquarium, réglés à une vitesse de rotation de 500 rpm afin de permettre une circulation permanente de la solution autour de l'électrode.

Enfin, l'alimentation en courant imposé l'a été pour la plus grande partie des cas par des générateurs maisons, fabriqués au sein du laboratoire (Figure 32). Quelques essais ont pu être alimentés par un potentiostat Biologic VSP présentant une unique voie.

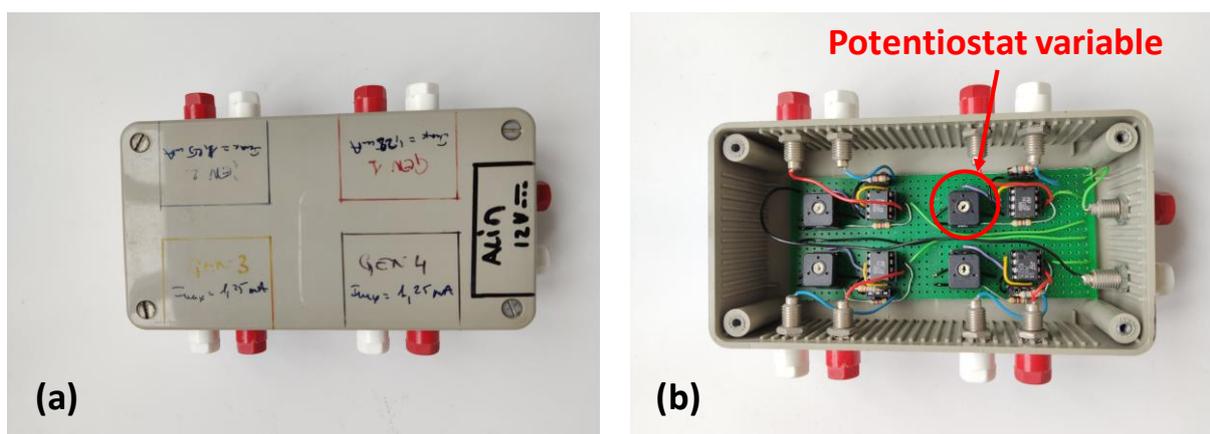


Figure 32. Photographies du générateur fabriqué au laboratoire: vue de dessus avec les 4 voies et l'alimentation (a) et vue de l'intérieur avec les potentiostats variables (b).

Les laboratoires présentait des conditions de température de 25°C, régulés par une climatisation, et des pressions atmosphériques et hygrométriques normales. Afin d'éviter une

évaporation trop importante des eaux de surface par le brassage d'air de la climatisation, les aquariums étaient recouverts d'un couvercle non étanche permettant tout de même les échanges gazeux.

1.3.2 *In situ*

Une petite partie des expériences ont été menées *in situ*, au sein du lagon calédonien. Le site où le dispositif déporté a été installé a été mis à disposition par le service de Phare et Balises de la Direction des Infrastructures, de la Topographie, et des Transports Terrestres (DITTT). Il est situé dans la baie de Numbo ($22^{\circ} 14' 38.3''$ S, $166^{\circ} 24' 56.3''$ E), face à l'Anse Paddon (Figure 33), ce qui garantit des variations de composition des eaux de mer négligeables pour ces deux sites .



Figure 33. Carte indiquant les lieux des prélèvements d'EDMN (Anse Paddon) et du dispositif *in situ* (Baie de Numbo).

Le site déporté, modélisé sur la Figure 34, est constitué d'un boîtier électrique comprenant 6 générateurs de courant indépendants, gérés par un boîtier électronique développé sur mesure pour cette application à partir d'un processeur National Instrument et piloté par un logiciel spécifique programmé en Labview.

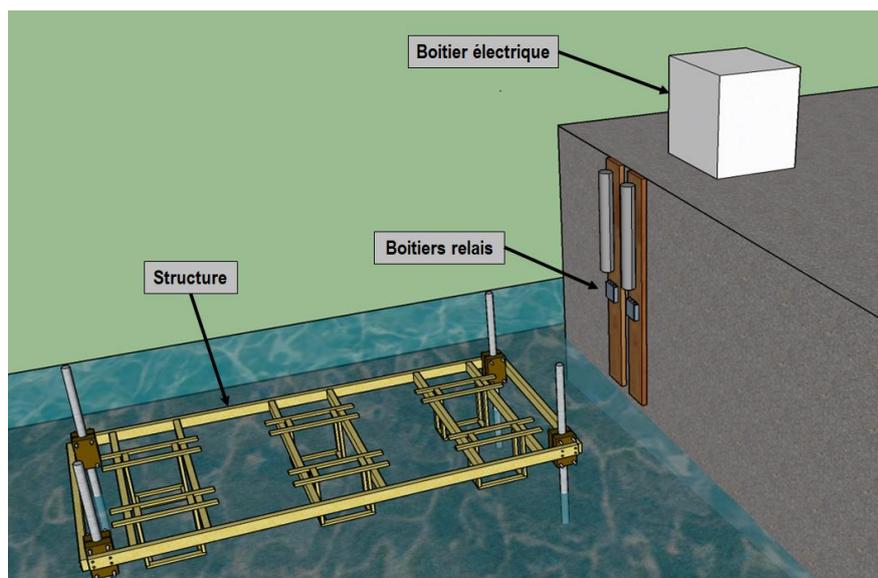


Figure 34. Modélisation 3D du site déporté dans la baie de Numbo.

Outre la gestion du potentiel/courant imposé, le boîtier permet le suivi des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer, à savoir le pH, la concentration en oxygène dissous, ainsi que la conductivité. Les voies sont reliées à un boîtier relais, permettant la manipulation des câbles des électrodes de travail ; référence ; contre-électrode, pour chacune d'entre-elles. Ce boîtier relais est relié jusqu'à la structure en bois, qui permet d'accueillir 6 cages. L'électrode de travail est fixée au milieu de la cage, qui peut être par la suite remplie de granulats. Deux contre-électrodes sont par la suite fixées de part et d'autre de la cage afin de limiter les fuites de courant et les interférences entre expériences.

Deux versions de la structure ont été développées, la première n'ayant pas supportée l'importante houle provoquée par les cyclones, phénomènes habituels dans la zone de la Nouvelle-Calédonie (Figure 35).



Figure 35. Photographie du dessus de la première plateforme in situ après passage d'un cyclone.

Sur le second modèle, la forme des contre-électrodes a été remplacée par un fil de platine, beaucoup moins impacté par les effets marins, et la structure a été solidement renforcée via une double rangée de planche de teck (Figure 36).



Figure 36. Modélisation 3D et photographie du second modèle de plateforme in situ.

1.4 Mesures électrochimiques

L'ensemble des expériences ayant été réalisé en courant imposé, le suivi chronopotentiométrique a été choisi afin de suivre la formation du dépôt. Ce type de suivi permet d'observer la polarisation de l'électrode, et de situer la zone de réduction (eau ou oxygène) que celle-ci subit. Pour effectuer ce suivi, le potentiostat utilisé permet de générer le courant demandé tout en mesurant le potentiel de l'électrode par rapport à une électrode de référence, ici une ECS calomel saturée.

Cependant, comme cité précédemment, la majeure partie des polarisations a été permise via des générateurs de courant fait-maison. Cela ne facilitant pas la mesure électrochimique, le potentiel de l'électrode de travail a été régulièrement mesuré à l'aide d'un multimètre numérique, connecté entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

II. Techniques d'analyses physico-chimiques

II.1 Analyses des propriétés de volume et de surface

II.1.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par Diffraction des Rayons X est une méthode non-destructive permettant l'étude de matériaux cristallins. Elle caractérise la structure et les phases des éléments présents au sein du matériau, et permet aussi de déterminer la taille moyenne des grains ou l'orientation privilégiée du cristal. La technique employée repose sur l'utilisation d'un diffractomètre, dont le principe de fonctionnement est représenté ci-dessous (Figure 37) :

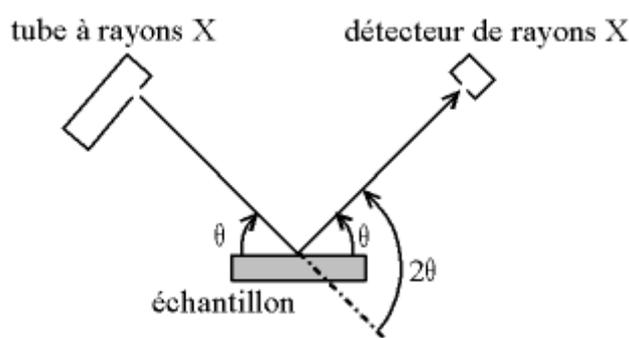


Figure 37. Schématisation du principe de diffraction des rayons X.

Cette méthode repose sur la loi de diffraction de Bragg (Figure 38) selon laquelle les rayons parallèles du faisceau généré par la source arrivent à la surface de l'échantillon sous un angle incidence de Bragg θ . Ce faisceau est réfléchi ensuite sous le même angle sur une famille de

plans réticulaires {hkl} (où h, k et l indices de Miller) de distance réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs vaut $2d_{hkl} \times \sin\theta$, et se généralise pour une interférence additive selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Où :

- d_{hkl} représente la distance interréticulaire entre les plans (hkl) du réseau cristallin ;
- θ représente l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon ;
- n représente l'ordre de diffraction (généralement égal à 1) ;
- λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement X incident.

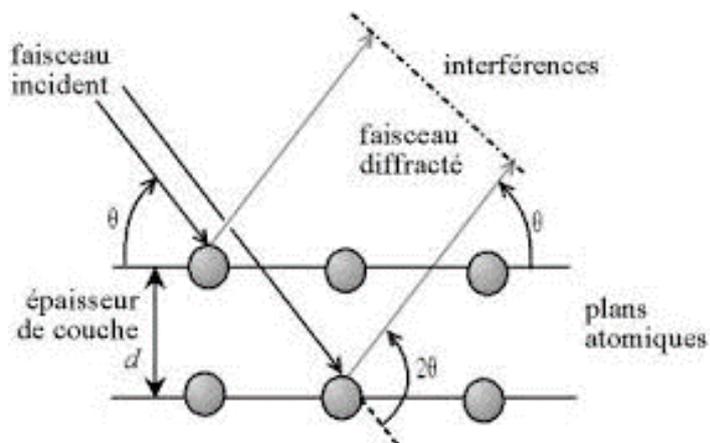


Figure 38. Représentation de la loi de Bragg entre deux plans d'un réseau cristallin.

La totalité des analyses et traitement DRX ont été effectués à l'Université de Nouvelle-Calédonie. Le diffractomètre utilisé était de marque Inel équipé d'un détecteur courbe CPS 120 (Figure 39). Il utilise une source de rayonnement $K\alpha$ au Cobalt ($\lambda = 1,790 \text{ \AA}$) alimenté sous une tension de 30 kV et un courant de 30 mA . Le détecteur courbe est conçu pour permettre la détection d'une plage de rayons diffractés de 120° de manière simultanée. L'acquisition a été réalisée sur des durées de 60 à 120 minutes selon l'échantillon, et avec un angle d'incidence constant de 5° . Une rotation est appliquée au porte échantillon afin de limiter d'éventuels effets d'orientation préférentielle imputables au compactage lors de la préparation de la poudre à analyser.

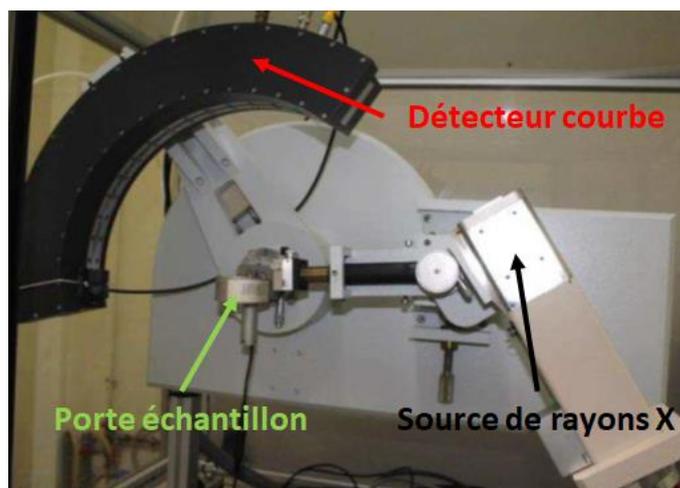


Figure 39. Photographie du diffractomètre Inel CPS 120.

L'identification des différentes phases cristalline a pu être menée à partir de la base de données cristallographique COD (Crystallographic Open Database)¹ et du logiciel Match 2.

II.1.2 Micro-Spectroscopie RAMAN

La micro-spectroscopie Raman (ou μ -Raman) est une méthode d'analyse non-destructrice, permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure cristalline surfacique d'un matériau. Elle présente l'avantage d'être rapide, et permet une caractérisation très localisée de la surface à analyser (de l'ordre de quelques μm^2). Son principe repose le principe physique de diffusion inélastique de la lumière, et étudie les modes de vibration des structures cristallines et des groupements d'atomes.

Pour cela, une source de radiation (laser monochromatique) éclaire la surface à analyser. Après interaction avec la matière, les photons de cette source peuvent être diffusés soit de manière élastique (on parle alors de diffusion Rayleigh de fréquence ν_0 correspondant à la fréquence du rayon incident), soit de manière inélastique (on parle dans ce cas de diffusion Raman de fréquence ν_ν). Dans le cas de la diffusion élastique, une partie des photons diffusés possède la même longueur d'onde (même énergie) que le rayon incident. A contrario, les photons présentant des niveaux d'énergie vibrationnelle différents de celui du rayon incident constituent la diffusion inélastique de l'effet Raman. Cette dernière sera alors qualifiée de diffusion Stokes ou Anti-Stokes selon la différence de fréquence entre les niveaux ν_0 et ν_ν (Figure 40)

¹ <http://www.crystallography.net/cod/>

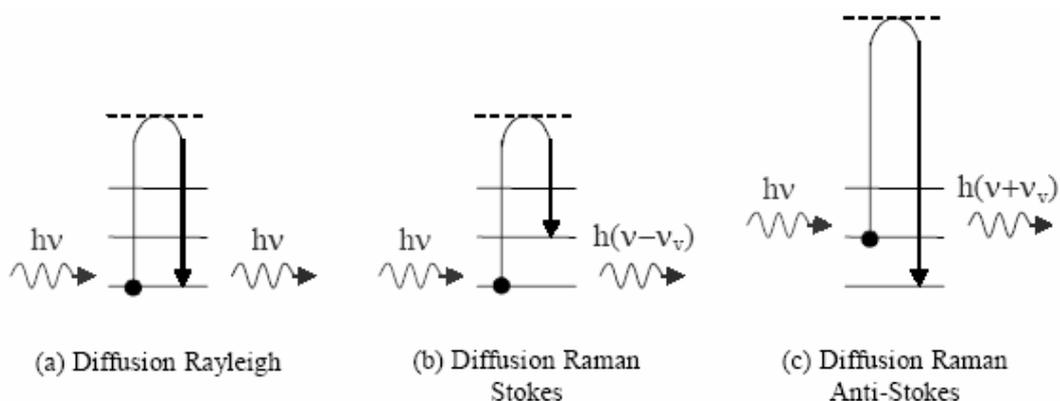


Figure 40. Schématisation des différentes diffusions de photons utilisées en μ -Raman.

Le spectromètre utilisé se situe au LaSIE, et il s'agit d'un Raman Jobin Yvon High Resolution (LabRAM HR) équipé d'un microscope (Olympus BX 41) et utilisant un capteur CCD (Charge-Coupled Device) refroidi par effet Peltier. La source d'excitation est produite par un laser He-Ne (de longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Notons qu'il est plus commun parler en terme de nombre d'onde (en cm^{-1}) que de fréquence sur les spectres Raman. Dans le cas des matériaux étudiés, la plage d'analyse définie est de 100 à 1300 cm^{-1} pour observer les modes de vibration réseau et de 3200 à 3800 cm^{-1} pour les modes d'étirement des liaisons OH . La zone analysée est dans notre cas de $2 \mu\text{m}^2$, et la résolution spectrale est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

II.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Comme la technique précédente, la microscopie électronique à balayage permet également une observation de la surface d'un objet, mais avec une résolution beaucoup plus importante, variant de 5 à 10 nm et une profondeur de champ de 1 nm . Il est ainsi possible d'étudier la morphologie d'un matériau, mais aussi d'analyser la distribution élémentaire de la zone observée. Pour cela, un faible faisceau d'électrons orienté sur l'échantillon permet d'obtenir une réponse électrique, par la suite retranscrite en image.

Il existe deux types d'interactions observables entre l'échantillon et le faisceau d'électrons :

- **L'émission des électrons secondaires (SE)** : de très faible énergie, ils sont émis par les couches superficielles de la surface et sont généralement le résultat de l'éjection d'électrons arrachés aux atomes. Ces électrons sont très sensibles aux variations de surface de l'échantillon, ce qui va permettre une analyse topographique de la zone observée (Figure 41 (a)).

- **L'émission des électrons rétrodiffusés (BSE)** : il s'agit d'électrons primaires dont l'énergie est beaucoup plus élevée que celle des électrons secondaires. Ces électrons ont subi plusieurs chocs élastiques et/ou quasi-élastiques avec les noyaux atomiques, et sont alors fortement liés au numéro atomique des atomes ainsi atteints. Cela permet d'observer le contraste chimique des espèces présentes sur l'échantillon, les éléments les plus lourds apparaissant plus clairs, induisant donc à une analyse de la composition chimique de la zone observée (Figure 41 (b)).

La Figure 41 ci-dessous correspond à l'analyse de dépôt calcomagnésien précipité sur une électrode d'acier galvanisé et en présence de scories.

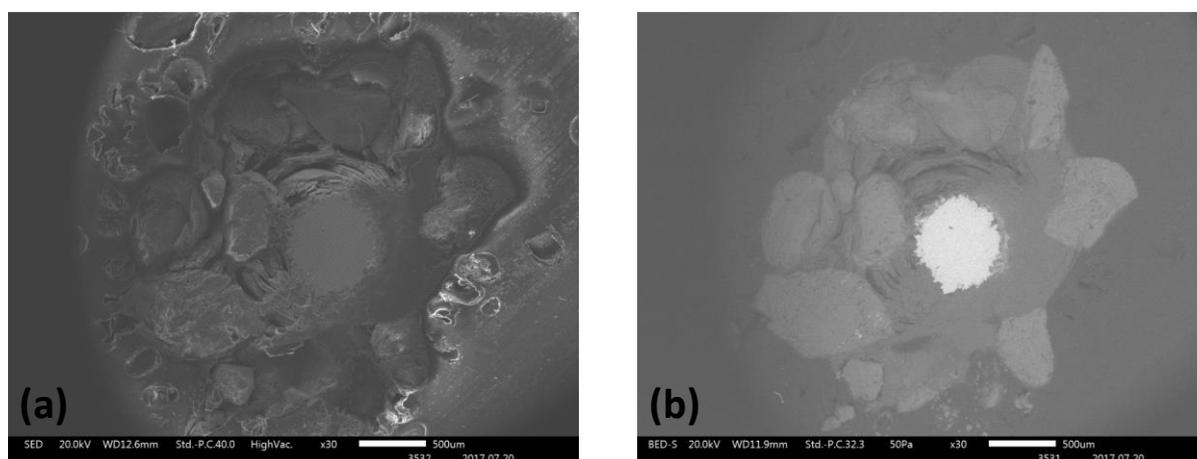


Figure 41. Photographies MEB d'un échantillon analysé selon l'émission d'électron secondaire SED (a), et selon l'émission d'électrons rétrodiffusés BSE (b).

Il est possible de coupler ce type d'observation avec l'analyse par Spectrométrie Dispersive d'Énergie (EDS) qui utilise l'émission des rayons X par les électrons incidents. L'information obtenue est une cartographie élémentaire fournissant la composition chimique de l'échantillon, de manière qualitative et semi-quantitative.

Pour notre étude, une grosse partie des échantillons ont été analysés par un microscope JEOL JSM IT 300 LV, avec une source alimentée entre 5 et 20 kV. Le module EDS est un Oxford CAM 80, et le logiciel Aztec a permis le traitement des données. Quelques échantillons ont été analysés par nos partenaires du laboratoire CRISMAT de Caen.

II.2 Caractérisation de la composition chimique

II.2.1 Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES)

L'ICP-AES est une technique analytique multi-élémentaire qualitative et quantitative, qui se base sur l'émission de radiations lumineuses par un ensemble d'atomes à l'état gazeux excités par un plasma. Le principe est que l'échantillon liquide est aspiré et projeté vers la chambre de nébulisation (Figure 42), où le liquide sera réparti en fines gouttelettes via le nébuliseur. Celles-ci seront conduites sous un flux d'argon sur la torche à plasma de l'ICP, permettant leur ionisation. A ce stade, les atomes gazeux sont injectés dans l'analyseur, ici un spectromètre UV-visible, qui va caractériser les radiations lumineuses émises par les atomes ionisés. C'est le retour à l'état fondamental de ces atomes/ions excités par le plasma qui développe une radiation dont la longueur d'onde est caractéristique d'un élément.

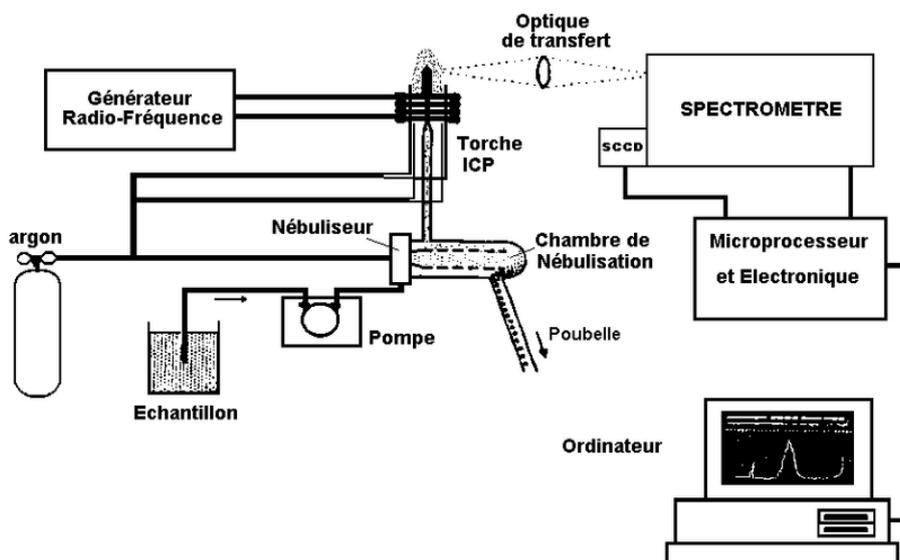


Figure 42. Schématisation du principe de l'ICP-OES.

Pour chaque élément quantifié, une solution étalon est synthétisée, et les solutions à analyser sont diluer en fonction de la gamme de concentration de l'étalon. Les longueurs d'onde des éléments quantifiés sont reportées dans le tableau suivant :

Elément	Al	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Longueur d'onde (nm)	394,40	317,93	267,71	234,35	280,27	260,56	568,82	231,60	288,15	206,20

Tableau 5. Longueur d'onde (en nm) des différents éléments quantifiés en ICP-OES.

La précision de chaque analyse dépend de l'ordre de grandeur de la plage étalon, et n'est donc pas commune à chaque élément.

Nous avons ici participé à la préparation des échantillons, l'analyse ayant été sous-traité par du personnel technique de l'Université de Nouvelle-Calédonie.

II.2.2 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'ATG est une méthode permettant de caractériser la composition chimique d'un matériau. Elle consiste à observer les variations de masse d'un échantillon, généralement sous forme de poudre, en fonction d'un profil de température donné sous atmosphère contrôlée. L'appareil utilisé pour nos analyses est un Setsys Evolution 16 SETARAM, situé au laboratoire LaSIE.

Une masse de poudre à analyser d'environ 200 mg est introduite dans un creuset en alumine, suspendu à une balance symétrique de résolution 0,002 µg. Le creuset est ensuite descendu dans un four étanche, dont l'air ambiant est purgé par une pompe à vide, puis remplacé par un flux constant d'argon. S'en suit le profil de température suivant :

- Palier de stabilisation à 20°C pendant 10 minutes
- Montée en température jusqu'à 1000°C à raison de 10°C/min
- Refroidissement jusqu'à température ambiante

Durant toute la durée de l'analyse, la variation de masse de l'échantillon est enregistrée, permettant d'étudier les pertes/gains via un post-traitement des résultats. Par exemple dans notre cas, nous observons principalement trois pertes de masse, caractéristiques de l'évaporation de l'eau libre, de la calcination de l'hydroxyde de magnésium [4] et de la décomposition du carbonate de calcium [5]:



Les pertes de masses sont calculées via le logiciel *Calisto*, en traçant la dérivée de la perte de masse en fonction de la température comme le montre la Figure 43. En connaissant les valeurs des éléments gazeux libérés, on peut déterminer les constituants initiaux par calcul stœchiométrique.

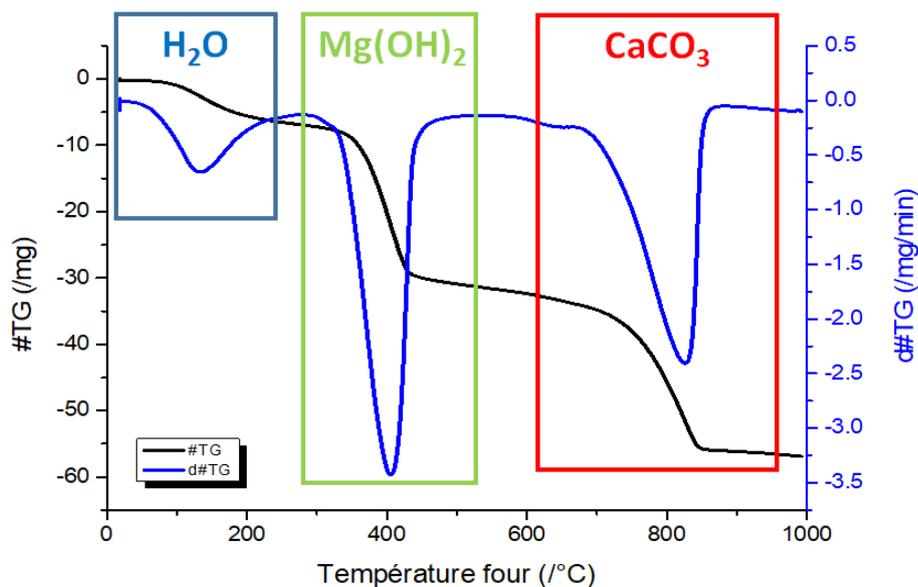


Figure 43. Courbes thermogravimétriques obtenues après analyse ATG de dépôt calcomagnésien. La courbe noire correspond à la perte de masse en fonction de la température, tandis que la courbe bleue correspond à sa dérivée par rapport au temps.

III. Caractérisation spécifique des scories minières

Nous avons cherché à caractériser les scories afin de mieux considérer les propriétés de ce matériau. Pour ce faire, la caractérisation s'est effectuée en trois étapes, consistant à l'appréhension des propriétés que nous avons jugées intéressante ou nécessaire.

III.1 Analyses physiques

- Teneur en eau et distribution granulométrique

La détermination de la teneur en eau des scories a suivi la norme AFNOR NF EN 1097-5. Elle représente la quantité d'eau contenue dans un échantillon de scories, et s'exprimera dans notre cas en pourcentage. Pour cette mesure, une masse humide notée M_H est pesée avant essai puis introduite dans un récipient à surface large, de telle sorte qu'un minimum de grains de scorie soient empilés. Ce récipient est ensuite introduit pour une durée de 24 heures dans une étuve ventilée portée à 105°C , température à laquelle l'eau libre s'évapore. A la fin de la période, le récipient est sorti et refroidit à l'air libre jusqu'à ce que la scorie soit à température ambiante. La nouvelle masse sèche notée M_S est ensuite pesée, et la teneur en eau ω peut alors être déterminée via l'équation suivante :

$$\omega = \frac{M_H - M_S}{M_S} \times 100 \quad (\text{Eq. 23})$$

La distribution granulométrique de la scorie, ou granulométrie, a été mise en place par une méthode de tamisage suivant la norme AFNOR NF EN 17892-4. Dans notre cas, elle correspond à la distribution de diamètre des grains de scorie, que nous supposons sphériques. Pour étudier cette distribution, une masse connue de scories sèches a été tamisée à travers une série de 12 tamis d'ouvertures respectives 4 – 3,15 – 2,5 – 2 – 1,6 – 1 – 0,8 – 0,63 – 0,5 – 0,315 – 0,2 – 0,063 mm. Pour chaque tamis, la masse de scories, ici appelée Refus ponctuel, est pesée. La somme de ces refus ponctuels en fonction de l'ouverture des tamis représente ainsi le refus cumulé, généralement exprimé en pourcentage.

De manière générale, ce refus cumulé permet de déterminer le diamètre médian D_{50} , qui correspond au diamètre auquel 50% des grains ont un diamètre plus petit. Selon les cas, il sera possible de déterminer le diamètre D_X où $X\%$ des grains de scorie auront une taille inférieure à D_X mm.

- Masses volumiques

Dans l'industrie du BTP, on distingue deux types de masse volumique ρ [6]: apparente et absolue. La masse volumique apparente ρ_{app} , correspond à la masse volumique la plus utilisée pour les matériaux. Pour la déterminer, un récipient parallélépipède de volume V_{app} connu est rempli petit à petit avec des grains de scorie jusqu'à ce que celui-ci déborde. Le récipient est arasé avec une règle, et son contenu est pesé, donnant une masse m_{app} . Le rapport m_{app} sur V_{app} exprime la masse volumique apparente en $kg.m^{-3}$:

$$\rho_{app} = \frac{m_{app}}{V_{app}} \quad (\text{Eq. 24})$$

La masse volumique absolue ρ_{abs} permet une mesure s'affranchissant des vides intergranulats, via la mesure d'un volume réel $V_{réel}$. Le volume des pores fermés est cependant toujours présent.

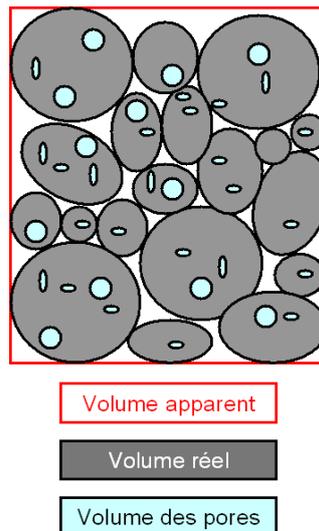


Figure 44. Schématisation du volume apparent (rouge), du volume réel (gris) et du volume des pores (bleu).

La détermination de cette masse volumique absolue repose sur le principe de la Poussée d'Archimède. Une masse connue de scorie notée m_{abs} est immergée dans une éprouvette graduée de volume connu. Le volume réel $V_{réel}$ correspond à la différence de volume avant/après immersion. De la même manière que précédemment, la masse volumique absolue est calculée tel que :

$$\rho_{abs} = \frac{m_{abs}}{V_{réel}} \quad (\text{Eq. 25})$$

- Compacité granulaire et porosité

De par sa forte ressemblance physique à un sable, la scorie est considérée comme un matériau granulaire. Les grains ne sont pas liés entre eux, mais présentent à large échelle des propriétés indépendantes des caractéristiques individuelles de chaque grain. Il est donc intéressant d'apprécier la compacité C de ce granulat. Sur la Figure 44, elle correspond au rapport entre le volume apparent et le volume absolu, donnant dans notre cas l'équation suivante :

$$C = \frac{\rho_{app}}{\rho_{abs}} \quad (\text{Eq. 26})$$

La valeur de la compacité granulaire est toujours comprise entre 0 et 1, où 1 correspond à un granulat ne présentant absolument aucun vide et 0 au vide lui-même. De cette valeur de compacité, il est possible de déterminer la porosité d'un ensemble de scories :

$$P = 1 - C \quad (\text{Eq. 27})$$

III.2 Analyses chimiques

III.2.1 Point de Charge Nulle

Le point de charge nulle ou point isoélectrique, ici appelé PZC (*Point of Zero Charge*), symbolise un pH pour lequel une molécule présente à sa surface un potentiel électrique nulle. Ainsi, selon le pH avoisinant cette molécule, sa charge électrique variera. Pour un pH inférieur au PZC, la molécule sera chargée positivement. A l'inverse, une solution de pH supérieur au PZC entrainera une charge de surface négative.

Pour déterminer la valeur du PZC de la scorie, nous avons effectué un titrage pHmétrique de celle-ci [7] [8]. Une solution d'acide nitrique HNO_3 est préparée à 0,03 M puis divisée en 4 solutions. Dans 3 d'entre elles, nous insérons de la scorie de telle sorte à obtenir des concentrations massiques de 5, 10 et 20 $g.L^{-1}$. La dernière solution est gardée telle quelle afin de correspondre au blanc.

Ces 4 solutions sont ensuite titrées par deux solutions de soude à $NaOH$ 0,05 M et 0,01 M. Le PZC est déterminé en traçant la courbe $pH = f(V_{NaOH})$ pour chacune des solutions. Il correspond à la valeur du pH pour laquelle les solutions de scorie croisent celle du blanc.

III.2.2 Composition élémentaire

La détermination de la composition de la scorie a été permise grâce à l'ICP-OES via une fusion de scories. Pour cela, une masse de 0,1 g de scorie est broyée puis mixée à 0,5 g de tétraborate de lithium. Le mélange est versé dans un creuset que nous introduisons dans un four porté à 1100°C. Après quelques minutes, le creuset est sorti, et le mélange en refroidissant à l'air libre, prend une forme de perle. Cette perle est introduite dans une solution d'acide chlorhydrique afin de permettre la dissolution de la perle. Une fois la dissolution de la perle totale, la solution est ensuite prête à être analysée.

III.3 Interactions avec le milieu marin extérieur et comportement dans le temps

Comme cité précédemment, la scorie présente des propriétés particulières. Longtemps utilisée à proximité de milieux marins, elle aurait tendance à naturellement se durcir au contact de l'eau de mer. Les personnes ayant observé ce phénomène localement le nomment « induration ». Bien qu'étant un abus de langage, nous allons considérer celui-ci comme étant propre à la scorie calédonienne.

Dû à cette utilisation juxtaposant des milieux sensibles (parfois à même le lagon calédonien), nous avons étudié l'impact de la scorie dans ce dernier. Pour cela, des lixiviations et extractions cinétiques ont été mises en place afin de définir le niveau de toxicité potentiel de la scorie.

III.3.1 Lixiviation

Des essais de lixiviation en laboratoire ont été mis en place afin d'évaluer les relargages d'éléments potentiellement toxiques. Des périodes courtes de 2 semaines (192h) et longues de 4 mois (2880h) ont été définies pour ces lixiviations. Des solutions de 1 litre d'EDMA, préparées selon les conditions vues en I.2.1, et d'EDMN ont été utilisées. Une masse de 50 g de scorie a été introduite dans chacune d'entre elles, et une agitation de 500 *tr/min* a été mise en place pendant toute la durée de l'essai. Le niveau d'eau a été maintenu constant par ajout d'eau ultra-pure.

A la fin des lixiviations, un volume de 30 mL de chaque solution est prélevé afin d'être centrifugé, puis filtré (acétate de cellulose de $\phi = 0,45 \mu m$), avant d'être enfin analysé en ICP-OES.

III.3.2 Extraction cinétique

En complément des lixiviations, nous avons effectué des extractions cinétiques afin de mieux déterminer les quantités d'éléments extractibles des scories. L'extraction cinétique est effectuée avec une solution, ici l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), possédant un fort pouvoir chélatant, dans le but de complexer les éléments métalliques contenus dans la scorie. L'EDTA utilisé possède en effet un très fort pouvoir chélatant envers de nombreux métaux tel que : $\log K (Ni^{2+}) = 18,4$; $\log K (Zn^{2+}) = 16,5$ [9], et permet de quantifier la quantité totale d'éléments libérable.

Le protocole est le suivant : 3 g de scorie sont introduits dans des flacons contenant 30 mL de solution à 0,05 M de $Na_2H_2 - EDTA$. Le pH de chaque solution est ajusté à 6,5 grâce à l'ajout de pastille de *NaOH*. Les solutions sont ensuite agitées via un agitateur Heidolph 3D Polymax 1040 selon des temps de 5 minutes à 24 heures. Les solutions sont ensuite centrifugées pendant 4 min à 6000 tours/min, puis filtrées à travers une membrane de cellulose de 0,45 μm . Après filtration, les solutions récupérées sont congelées en attendant l'analyse ICP-OES.

III.3.3 Vieillessement

L'utilisation abondante de scories à proximité de l'eau de mer, et le témoignage de nombreux utilisateurs de scories suite à un durcissement naturel, ont donné lieu à cette étude de vieillissement. Pour cela, des grains de scorie ont été immergés et laissés dans différentes eaux de mer, naturelle et artificielle, pour des durées allant jusqu'à 7 mois. Deux solutions d'EMNA différentes ont été préparées, l'une sans calcium et l'autre sans magnésium, afin de voir l'impact de ces ions sur l'effet de durcissement. Après la période d'immersion, les grains ont été observés par μ -Raman et au Microscope Electronique à Balayage.

Bibliographie

- [1] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, S. Touzain et B. Tribollet, «Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques - I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$,» *Electrochimica Acta*, vol. 43, pp. 1891-1901, 1998.
- [2] A. Zanibellato, «Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral.,» La Rochelle, 2016.
- [3] C. Carré, «Rôle de la pollution par les métaux et de leur captage par un dépôt calcomagnésien formé en volume sur acier galvanisé en eau de mer.,» Nouméa, 2017.
- [4] P. J. Anderson et R. F. Horlock, «Thermal Decomposition of Magnesium Hydroxide,» *Transactions of the Faraday Society*, vol. 58, pp. 1993-2004, 1962.
- [5] C. N. Satterfield et F. Feakes, «Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate,» *AIChE Journal*, vol. 5, n° 11, pp. 115-122, 1959.
- [6] Techniques de l'ingénieur , «Les granulats courants pour béton,» *Techniques du bâtiment : Construire en béton armé*, 2004.
- [7] J. Vakros, «Potentiometric mass titration: a quick scan for determining the point of zero charge,» *Chemcomm*, pp. 1980-1981, 2002.
- [8] A. Cardenas-Peña, J. Ibanez et R. Vasquez-Medrano, «Determination of the Point of Zero Charge for Electrocoagulation Precipitates from an Iron Anode,» *International Journal of Electrochemical Science*, n° 17, pp. 6142-6153, 2012.
- [9] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis 9th Edition*, W.H. Freeman, 2015.
- [10] D. Ochida, *L'utilisation des Scories de Nickel de Nouvelle-Calédonie dans le Génie Civil*, Nouméa, 1984.

Chapitre III – Caractérisation de scories produites en Nouvelle-Calédonie

I. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	79
I.1 DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE, DENSITE ET ETAT DE SURFACE	79
I.1.1 GRANULOMETRIE	79
I.1.2 TENEUR EN EAU	80
I.1.3 MASSE VOLUMIQUE ET COMPACITE GRANULAIRE	81
I.1.4 OBSERVATION MICROSCOPIQUE DE LA SURFACE DES GRAINS	82
I.2 COMPOSITION CHIMIQUE	83
I.3 PRINCIPALES PHASES CRISTALLINE IDENTIFIEES	84
I.4 CHARGES DE SURFACE	88
II. EVALUATION DU RISQUE DE LIBERATION D'ELEMENTS CONSTITUTIFS DES SCORIES IMMERGEES DANS L'EAU DE MER	89
II.1 MODIFICATION DU PH DE L'EAU DE MER EN PRESENCE DE SCORIES	90
II.1.1 SANS RENOUVELLEMENT DE SOLUTION	90
II.1.2 AVEC RENOUVELLEMENT DE LA SOLUTION	92
II.2 EVALUATION DES TENEURS EN ELEMENTS SOLUBLES DANS L'EAU DE MER	95
II.3 ÉVALUATION DU RESERVOIR D'ELEMENTS SOLUBLES PAR EXTRACTION A L'EDTA	96
III. LA CARBONATATION MINERALE DES SCORIES EN EAU DE MER	98
III.1 PROCESSUS DE CARBONATATION EN MILIEU CONTROLE	99
III.1.1 EXPERIENCES EN EAU DE MER ARTIFICIELLE SANS MAGNESIUM (EDMA-MG)	99
▪ Agrandissement x 200 et x600	100
▪ Agrandissements x4000 et x10000	102
III.1.2 EXPERIENCE EN EAU DE MER ARTIFICIELLE SANS CALCIUM (EDMA-CA)	103
III.2 CARBONATATION DES SCORIES EN MILIEU NATUREL	105
III.2.1 IMMERSION 7 MOIS	105
III.2.2 CARACTERISATION ET TEST A LA COMPRESSION D'UN CONGLOMERAT COLLECTE IN SITU	108
IV. CONCLUSION	111

I. Caractérisations physico-chimiques

Dans cette première partie, nous avons déterminé les caractéristiques physiques et chimiques des scories à priori pertinentes pour cette étude. En effet, les dernières analyses effectuées sur des scories produites par la SLN, menées par *Ochida* [1] datant de plus de 40 ans, et il nous fallait les compléter pour estimer leur influence sur la formation du conglomerat.

Ainsi, la distribution granulométrique et la densité ont été mesurées. Puis la composition élémentaire et les phases cristallines qui constituent la scorie ont été déterminée par analyse ICP-OES et DRX. Enfin, le potentiel de charge nulle des scories a pu être calculé via divers dosage pHmétrique.

I.1 Distribution granulométrique, densité et état de surface

I.1.1 Granulométrie

Les grains de scories couvrent une large plage granulométrique, présentant des diamètres de quelques μm pour les particules les plus fines à plusieurs centimètres pour les plus grossières. La granulométrie a été déterminée afin d'estimer la distribution de taille de particules mais aussi l'espace inter granulaire, défini comme la porosité de ce mélange.

La Figure 45 ci-dessous présente ainsi le refus cumulé en fonction du diamètre des scories, exprimé en pourcentage par rapport à la masse totale. Le D_{50} , soit la valeur où la moitié des grains ont un diamètre médian inférieur et l'autre moitié un diamètre médian supérieur à cette valeur, se situe autour de 1,1 mm. Le D_{10} , correspondant à 10 % massique des grains, présente une valeur d'environ 0,4 mm, et le D_{90} se situe quant à lui à 2,5 mm.

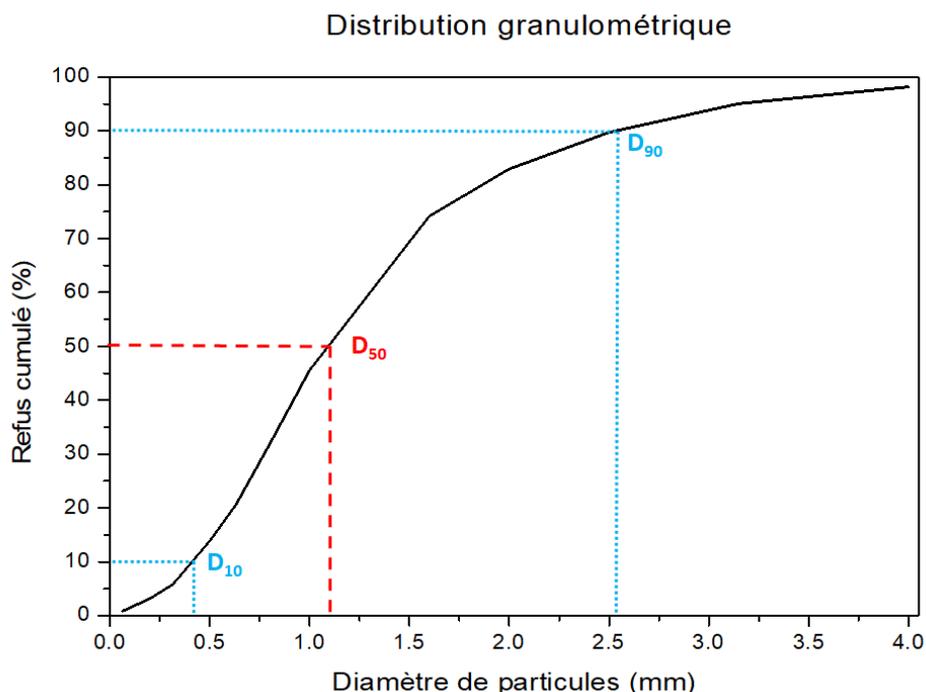


Figure 45. Courbe de distribution granulométrique d'un échantillon de scories de la SLN.

Il est ici intéressant de noter que la différence entre le diamètre médian du D_{10} et du D_{50} (soit $0,7\text{ mm}$) est égal à la moitié de la différence entre le diamètre médian du D_{50} et du D_{90} (soit $1,4\text{ mm}$). Cela signifie que les grains ayant un diamètre médian inférieur au D_{50} présentent une masse identique à la moitié supérieure au D_{50} , mais pour une plage de diamètre de particules deux fois plus petites. Cette information sera nécessaire dans le chapitre suivant afin d'observer l'influence granulométrique des scories sur la formation du conglomérat.

Selon la classification de Wentworth [2], la valeur du D_{50} permet de considérer la scorie comme un sable très grossier, avec un diamètre médian des particules compris entre 1 et 2 mm . Cette classification, usuelle dans plusieurs domaines d'activité, est notamment utilisée dans le BTP ou la géologie.

1.1.2 Teneur en eau

La teneur en eau a été mesurée afin d'identifier l'eau résiduelle après cristallisation des scories. Cette analyse est une donnée classique des granulats utilisés dans le domaine du BTP.

Sa détermination a été menée sur un triplicata d'échantillons de scories. Il en résulte une valeur moyenne de $0,90 \pm 0,02\%$ par rapport à la masse totale de scories. Les scories présentent donc assez peu d'eau libre. Cette donnée peut cependant évoluer selon la période

et l'endroit de prélèvement des scories. Celles-ci étant disposées à l'air libre autour de l'usine de production, elles sont sujettes aux cycles pluie/sécheresse que la Nouvelle-Calédonie peut subir. Pour pallier une possible hydratation et carbonatation environnementale, et donc pour ne pas fausser le résultat, nous avons essayé de prélever de la scorie la plus « fraîche » possible, c'est-à-dire ayant été cristallisée peu de temps avant le prélèvement.

1.1.3 Masse volumique et compacité granulaire

Les valeurs des masses volumiques apparente et absolue, calculées selon la méthode décrite dans le Chapitre II, ainsi que la compacité granulaire de la scorie sont reportées dans le Tableau 6 suivant.

Masse volumique apparente ($kg.m^{-3}$)	1600 ± 50
Masse volumique absolue ($kg.m^{-3}$)	2700 ± 80
Compacité	$0,60 \pm 0,03$
Porosité	$0,40 \pm 0,02$

Tableau 6. Résultats de la détermination des masses volumiques exprimées en $kg.m^{-3}$ et la compacité / porosité granulaire, exprimées en %.

La masse volumique absolue de la scorie est de $2700 kg.m^{-3}$ alors que sa masse volumique apparente est de $1600 kg.m^{-3}$. Cette dernière est comparable au sable et à l'argile, qui présentent tous deux une masse volumique apparente de $1600 kg.m^{-3}$, et supérieure au ciment généralement utilisé en BTP ($\rho_{app} = 1200 kg.m^{-3}$).

Concernant la compacité granulaire de la scorie, une valeur de $C = 0,6$ a été déterminée, et donc une porosité de $0,4$. Ces valeurs ne sont pas surprenantes au vu de celle du diamètre médian D_{50} relativement élevé ($1,1 mm$) indiquant des volumes de vides granulaires assez conséquents.

La valeur élevée de la porosité des scories en tant que matériau granulaire revêt un caractère intéressant, car elle permet en effet de comprendre la facilité avec laquelle un fluide tel que l'eau de mer pourra les traverser, mais aussi de contrôler les volumes échangés. En effet, un matériau trop compact ne favoriserait pas le renouvellement d'une solution dans laquelle celui-ci serait immergé. Au contraire, une porosité trop élevée signifierait un renouvellement permanent, non favorable à d'éventuelles précipitations à la surface granulaire.

I.1.4 Observation microscopique de la surface des grains

Des grains de scorie ont été observés au MEB, couplé à un module de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), afin de déterminer de manière semi-quantitative, les proportions massiques des éléments présents à la surface de la scorie et ainsi évaluer les interactions possibles avec l'environnement des scories. La Figure 46 ci-dessous présente à gauche deux grains de scorie, et à droite les zones sélectionnées sur lesquelles les analyses élémentaires par EDS ont été effectuées.

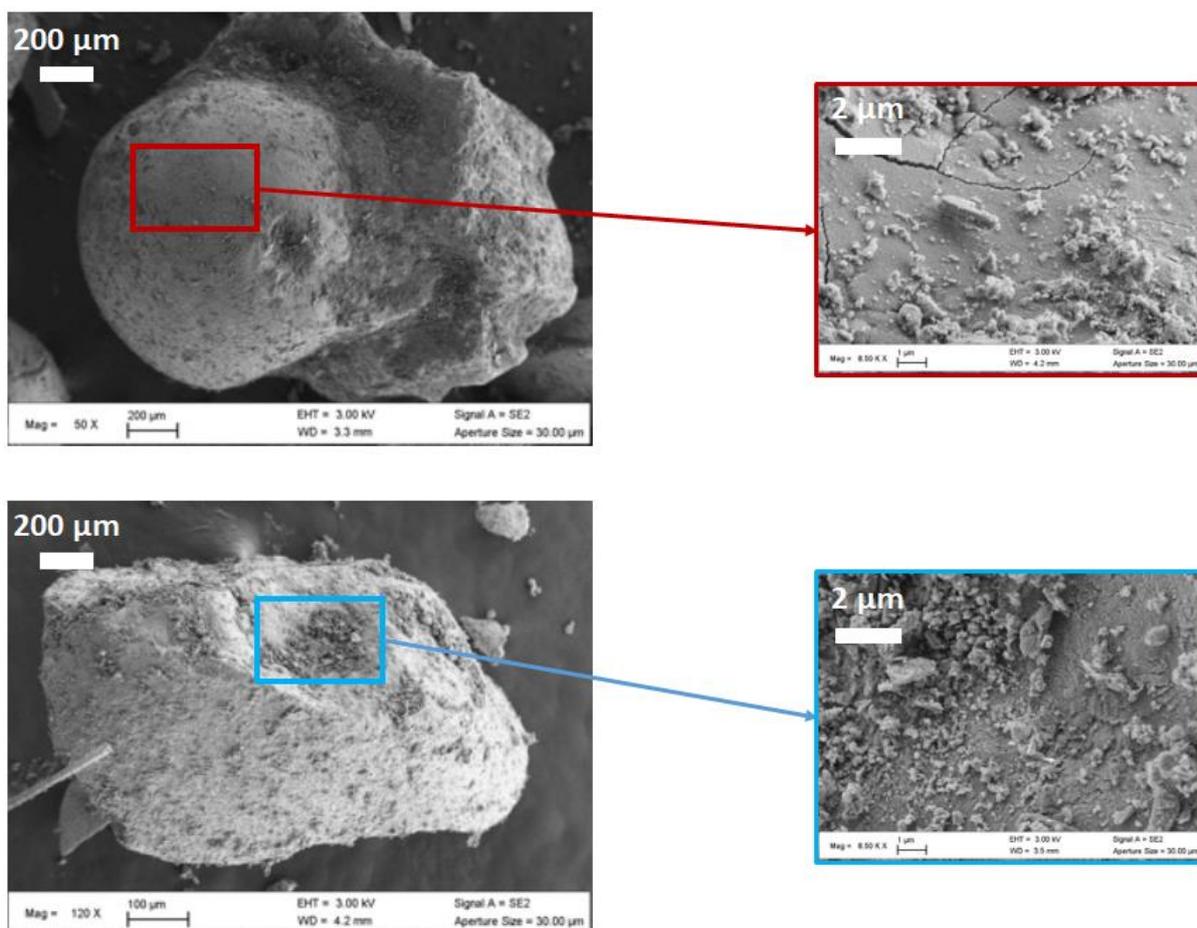


Figure 46. Photographies MEB de deux grains de scories différents, avec l'aspect général à gauche, et une partie zoomée à droite.

Les résultats issus de l'analyse par EDS sont reportés dans le Tableau 7, à l'exception des concentrations inférieures à 1 % correspondant aux métaux lourds (*Cr*, *Mn*, *Ni*, *Zn*), non quantifiés ici. Pour les deux grains, le silicium représente près de la moitié de la surface analysée ($\approx 47\%$), le magnésium environ le tiers ($\approx 33\%$) et le fer environ 14 %. L'aluminium est aussi présent sur les deux grains à moins de 3 % en masse.

Elément	Al	Ca	Cl	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Zone rouge	2,75	ND	ND	ND	13,72	35,65	ND	ND	ND	47,88	ND
Concentration massique (%)	±0,08				±0,41	±1,06				±1,44	
Zone bleue	2,99	2,23	1,87	ND	13,82	30,42	ND	1,21	ND	47,47	ND
Concentration massique (%)	±0,09	±0,07	±0,06		±0,41	±0,91		±0,04		±1,42	

Tableau 7. Concentration massique des éléments majoritaires présents à la surface des scories, déterminées par le module EDS du microscope électronique et exprimée en pourcentage. Les éléments non majoritaires (<1%) sont considérés comme non-détectés (ND).

Par contre, du calcium ainsi que du sodium et du chlore (probablement sous forme de sel *NaCl*) sont présents uniquement sur l'un des deux grains. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela : la zone observée présente une concentration plus élevée que les 1 % non-observable, ou bien nous sommes en présence d'une précipitation très localisée du sel dans l'aspérité du grain (cadre bleu Figure 46) qui pourrait provenir du refroidissement de la scorie par l'eau de mer en sortie de four. Bien que ces grains aient été rincés, il se peut que des traces de *NaCl* soient restées présentes dans certaines aspérités.

1.2 Composition chimique

Une première analyse élémentaire des scories a été effectuée grâce à une fusion au tétraborate de lithium, suivie de mesures par ICP-OES. Les résultats sont reportés dans le Tableau 8 suivant et sont donnés en milligramme par gramme de scorie.

Elément	Al	Ca	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Concentration ($mg \cdot g^{-1}$)	18 ± 1	10 ± 1	< 0,1	10 ± 1	103 ± 2	213 ± 4	5,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	353 ± 7	1,0 ± 0,1

Tableau 8. Concentration des éléments majoritairement présents dans les scories, déterminée par ICP-OES après fusion alcaline des scories, et exprimée en mg/g.

Les éléments majoritaires sont, comme attendus d'après la quantification de surface à l'EDS, le silicium, le magnésium et le fer, respectivement à hauteur de 353, 213 et 103 $mg \cdot g^{-1}$ (soit environ 50 %, 30 % et 14 % en masse des éléments analysés, respectivement). La présence

en quantité de ces éléments n'est pas étonnante puisqu'ils sont majoritairement présents dans le minerai de nickel [3]. Les roches ultramafiques exploitées, principalement les latérites et garniérites, contiennent en effet des composés siliceux (SiO_4 et SiO_2) ainsi que des oxydes de fer et de magnésium (Fe_2O_3 , MgO), jusqu'à 75 % en masse pour certains.

Nous retrouvons par ailleurs des concentrations en aluminium, calcium et chrome de 18, 10 et 10 mg.g^{-1} respectivement, aussi présents dans le minerai. Notons que le chrome a longtemps été le deuxième métal le plus exploité en Nouvelle-Calédonie pour un total de plus de 3 millions de tonnes extraites sur la période d'exploitation [3] [4] [5].

Enfin, certains éléments sont présents en quantité minime au sein des scories. Il s'agit du manganèse 5 mg.g^{-1} , du sodium 2 mg.g^{-1} , du nickel 1 mg.g^{-1} et du zinc 1 mg.g^{-1} . Le cobalt est quant à lui à la limite de la détection (LD), celle-ci étant de $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$. Nous pouvons avancer que cet élément est présent dans les scories, mais à l'état de trace.

On constate que la concentration en nickel restante après son extraction est très peu élevée. Les roches dont sont extraites le ferronickel présentent entre 2 et 4 % en masse de nickel, contre moins de 0,1 % ici, signe de l'extraction en nickel des roches initiales par le procédé utilisé par la SLN. Bien que ce procédé permette d'obtenir du ferronickel, tout le fer initialement présent sous forme d'oxydes n'est pas réduit lors de l'extraction, expliquant une concentration en fer assez importante. Nous supposons que le sodium ne provienne probablement pas de la roche, mais plutôt des sels présents dans l'eau de mer utilisée pour refroidir et tremper le laitier avant sa transformation en scories.

1.3 Principales phases cristalline identifiées

L'analyse par Diffraction des Rayons X a été utilisée afin de permettre la détermination des phases cristallines présentes dans la scorie. Le diffractogramme (Figure 47) présente le résultat brut obtenu après une acquisition de 120 minutes.

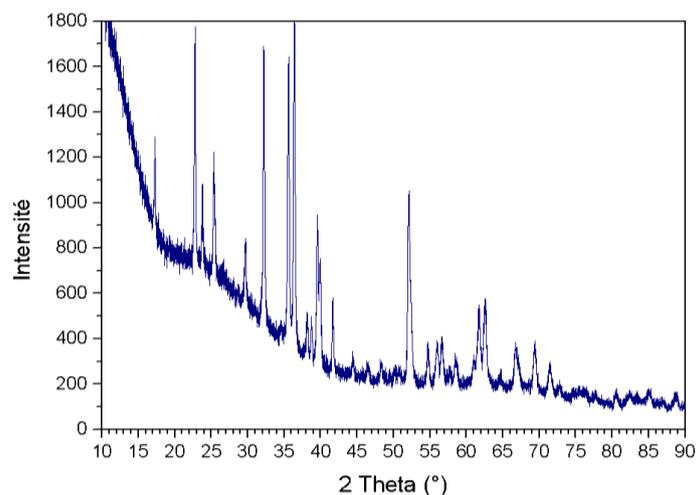


Figure 47. Diffractogramme DRX brut (sans traitement) de scorie broyée sous forme de poudre.

Il apparaît que sur la plage de valeurs de 10 à 40°, une importante part amorphe couvre les résultats. En effet, bien que la scorie présente une partie cristalline importante, le laitier subit une trempe et une portion de ce dernier n'a pas l'occasion de cristalliser, restant amorphe dans la matrice.

Certaines scories issues d'un procédé d'extraction identique, mais suivi d'un processus de refroidissement différent, présentent une cristallisation distincte. C'est le cas des scories produites par l'usine KNS SAS, dont la trempe à l'air libre permet un refroidissement beaucoup plus lent, et donc une meilleure cristallisation (Figure 48).

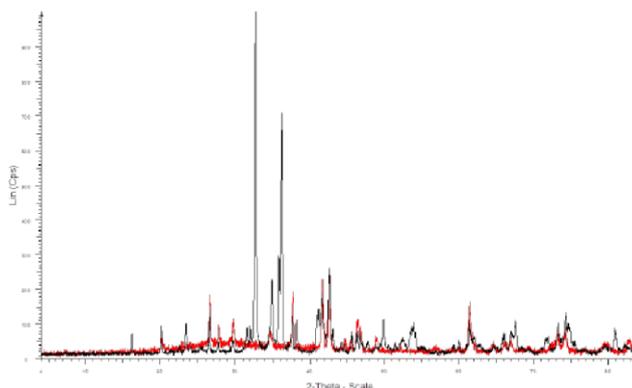


Figure 48. Diffractogramme DRX de scories KNS SAS ayant subi une trempe à l'air libre (crédit: CNRT carboscories [6]).

Il est possible de récupérer ce qui correspond à la partie cristallisée, via le logiciel Match 2, en soustrayant la partie amorphe du diffractogramme RX. Pour cela, nous estimons que celle-ci fait partie de la ligne de base. En effectuant ce traitement, on admet une probable perte de données sur des pics de faible intensité en particulier, mais cette perte reste malgré tout

négligeable. Le spectre DRX post-traité permet ainsi de s'affranchir de la partie amorphe et d'identifier les phases cristallines de la partie cristallisée.

Le spectre traité est présenté sur la Figure 49 et montre que la scorie est majoritairement composée d'olivine (Mg,Fe) $_2SiO_4$. L'olivine est un silicate, dont deux phases sont identifiables: la forstérite (*For*) qui correspond au pôle magnésien Mg_2SiO_4 , et la fayalite (*Fay*) correspondant au pôle ferreux Fe_2SiO_4 .

Un second minéral compose la scorie : l'enstatite (Mg,Fe) SiO_3 . Cependant, la faible proportion et la très grande proximité de ses pics avec ceux des phases de l'olivine, ne permettent pas une identification précise. En effet, les pics de diffraction de l'enstatite présentent une intensité plus faible que ceux de la forstérite et de la fayalite à des valeurs d'angles 2θ presque similaire ($\pm 1^\circ$).

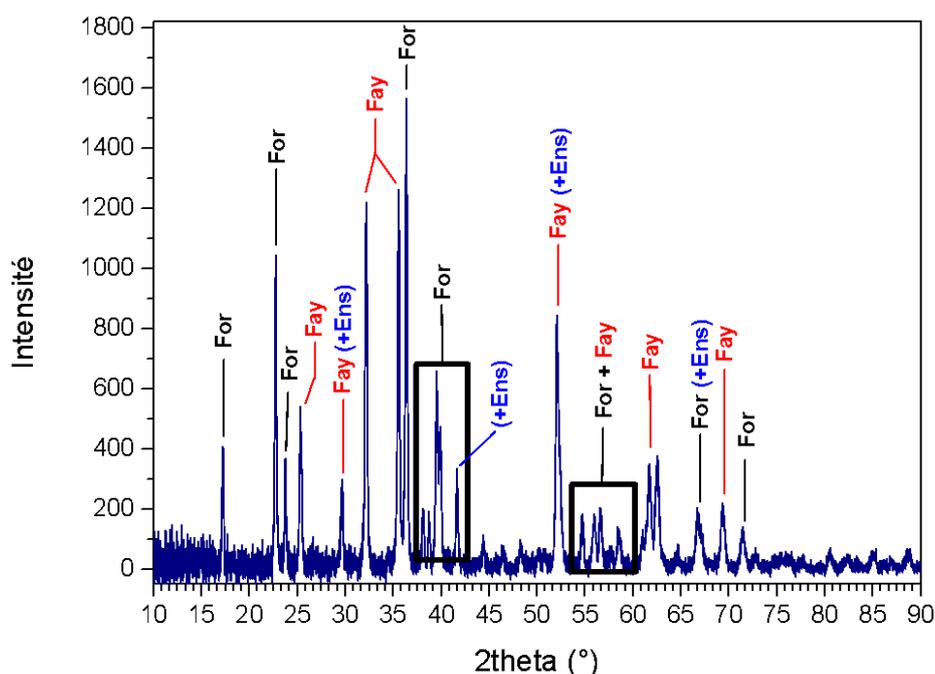
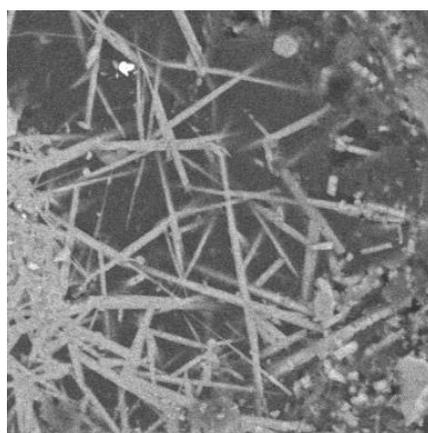


Figure 49. Diffractogramme de scories ayant subi un traitement de la ligne de base. Les phases identifiées sont représentées par : For (Forstérite) ; Fay (Fayalite) ; Ens (Enstatite).

Bien que qualitative plutôt que quantitative, il est possible d'estimer la composition de ces phases à partir de la concentration en magnésium et/ou fer, tel que : $Mg_{2x}Fe_{2(1-x)}SiO_4$ pour l'olivine et $Mg_xFe_{1-x}SiO_3$ pour l'enstatite, avec x le nombre de moles en magnésium. En conséquence, nous supposons que l'olivine a ici pour formule $Mg_{1.826}Fe_{0.174}SiO_4$ et l'enstatite $Mg_{0.913}Fe_{0.087}Ca_{0.05}SiO_3$. Du calcium est ici présent en très petite quantité dans l'enstatite.

Il est d'ailleurs probable que les éléments tel que l'aluminium et le chrome, observés dans la composition de la scorie (Tableau 8), soient présents dans l'une de ces deux phases minérales mais dans la partie amorphe. La soustraction du bruit de fond sur le spectre DRX initial entrainerait donc l'absence de réponse aux rayons X d'autres phases contenant ces éléments.

La présence d'enstatite a par ailleurs été mise en évidence par observation au Microscope Electronique à Balayage (Figure 50). En effet, la morphologie de l'enstatite est identifiable par les longues et fines aiguilles qu'elle forme.



BED-C 20.0kV WD10.6mm Std.-P.C.62.8 100Pa x400 50um
6173 01 Aug 2019

Figure 50. Photographie MEB d'un grain de scorie avec la présence d'enstatite, caractérisée par les longues baguettes.

Enfin, une observation en spectrométrie μ -Raman permet l'identification et la différenciation des minéraux de forstérite et d'enstatite, dont les compositions observées au DRX sont assez proches. Le spectre μ -Raman (Figure 51) montre l'intensité des minéraux selon le nombre d'ondes, et permet une bonne différenciation des pics d'enstatite (E*) et de forstérite (F*). L'enstatite se trouve ici à de faibles valeurs de nombre d'ondes ($\lambda < 500 \text{ cm}^{-1}$), alors que la forstérite est principalement présente autour de nombre d'ondes compris entre $540 - 620 \text{ cm}^{-1}$ et $800 - 980 \text{ cm}^{-1}$.

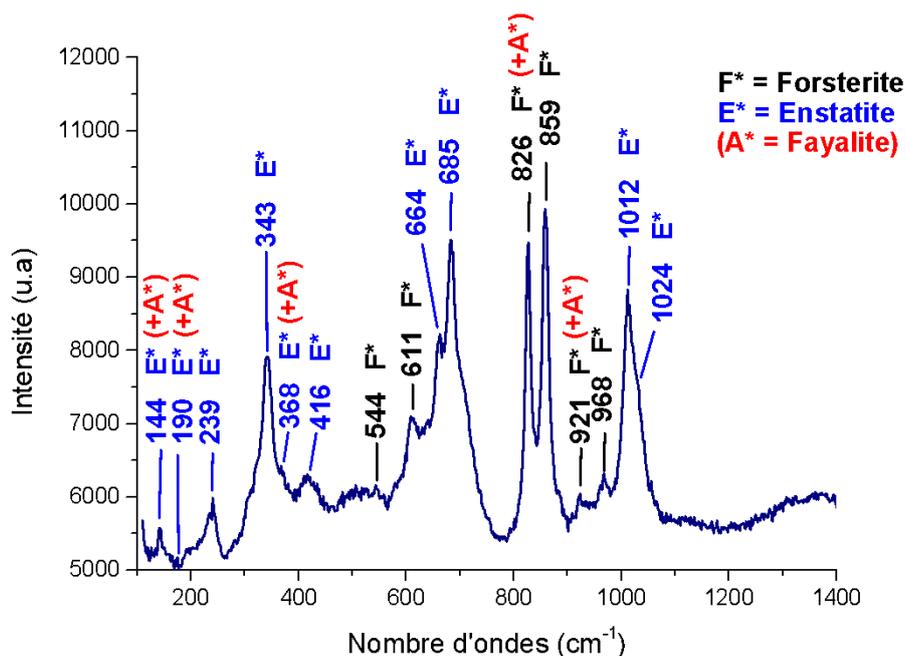


Figure 51. Analyse d'un spectre μ -Raman de scories. Les différentes phases identifiées sont marquées par : F* (forstérite); E* (Enstatite); A* (Fayalite).

Les valeurs des nombres d'onde de l'enstatite sont confirmées par des analyses effectuées sur des météorites riches en enstatite par spectroscopie μ -Raman [7].

1.4 Charges de surface

Le point de charge nulle (PZC) de la scorie a été déterminé, et les résultats sont présentés sur les graphes de la Figure 52. Sur la Figure 52 (a), la valeur de pH pour laquelle l'ensemble des courbes se croisent se situe à environ $8,5 \pm 0,1$ pour un volume de NaOH $0,05 \text{ M}$ titrant de $0,1 \text{ mL}$. Suite à cette mesure, le titrage par une solution titrante moins concentrée a été mise en place afin d'affiner la mesure du PZC.

Sur Figure 52 (b), la valeur pH obtenue du PZC est de $8,2 \pm 0,1$. Cette valeur plus précise a été obtenue pour un volume de NaOH $0,01 \text{ M}$ titrant de $0,4 \text{ mL}$.

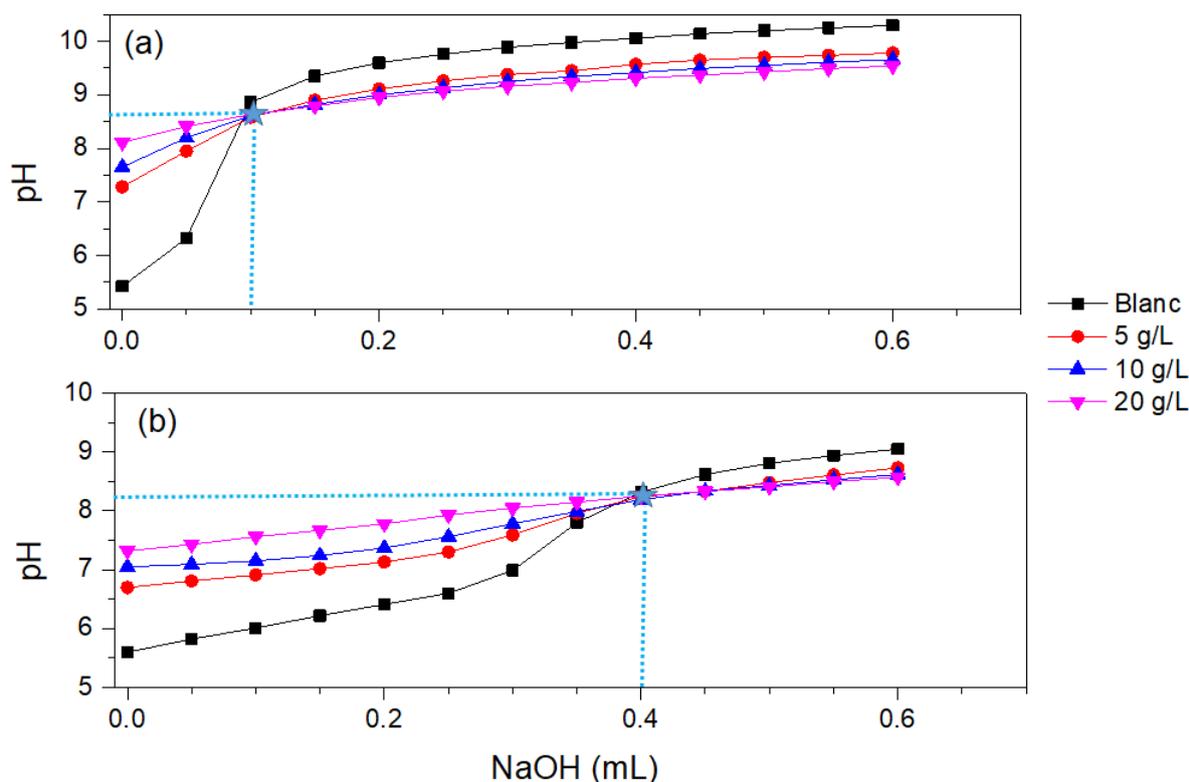


Figure 52. Courbes des titrages pHmétrique de solutions contenant des scories sous différentes concentrations volumiques (blanc ; 0,5 ; 10 ; 20 g/L). La concentration en solution titrante étant de 0,05M en (a) et de 0,01M en (b).

Ces valeurs ainsi obtenues sont du même ordre de grandeur que celles observées pour la forstérite (comprise entre 8,0 et 8,9 [8] [9]). L'oxyde de fer (III) Fe_2O_3 (Hématite), probablement présent dans la scorie mais non observé par DRX, présente quant à lui une valeur $pH_{PZC} = 8,5$ [10]. Aucune valeur déterminées par titration pH ne sont disponibles pour l'enstatite et la fayalite.

La valeur ainsi trouvée du PZC de la scorie est intéressante puisqu'elle est très proche du pH de l'eau de mer ($pH_{EDMN} = 8,2$). Cette proximité pourrait permettre aux grains de scorie d'être porteurs de charges négatives/positives selon les conditions environnementales dans lesquelles ils sont immergés.

II. Evaluation du risque de libération d'éléments constitutifs des scories immergées dans l'eau de mer

Afin d'évaluer le risque de libération d'éléments métalliques dans l'eau de mer, potentiellement néfastes pour l'environnement marin, différentes expériences de lixiviations

ont été menées. Dans une première série d'expériences, la cinétique d'évolution du pH de l'eau de mer naturelle (EDMN) en présence de scorie a été observée sur une durée de 7 jours suivant deux protocoles différents. Dans un premier cas, nous avons étudié l'influence de la concentration massique de scorie sur le pH d'EDMN pour 4 rapports massiques scorie/EDMN (20 – 40 – 60 – 80%). Dans le second cas, nous avons cherché à observer l'effet du renouvellement de la solution d'EDMN sur le pH de cette solution. Pour cela, la solution d'EDMN dans laquelle de la scorie a été immergée a été renouvelée toutes les 24 heures après mesure du pH. Dans cette série d'expériences, les solutions ont été systématiquement agitées à l'aide d'un barreau aimanté afin de favoriser les échanges scories/solution. Les cinétiques de dissolution d'éléments dans l'eau de mer ont été suivies en parallèle.

Bien que les concentrations en métaux lourds (*Al, Cr, Mn, Ni, Zn*) soient présents en très faible quantité, les millions de tonnes de scories présentes en Nouvelle-Calédonie peuvent représenter un réservoir en éléments métalliques non-négligeable. Pour estimer ce réservoir d'éléments métalliques potentiellement solubles à plus ou moins long terme, des extractions cinétiques en présence d'EDTA ont été effectuées.

II.1 Modification du pH de l'eau de mer en présence de scories

II.1.1 Sans renouvellement de solution

Nous avons évalué l'influence de la concentration en scorie sur le pH de solutions d'EDMN. Dans des béchers de 1 L, de la scorie a été immergée dans de l'EDMN de telle sorte à obtenir les rapports massiques suivants : $\frac{\text{masse scories}}{\text{masse EDMN}} = \{20\% ; 40\% ; 60\% ; 80\%\}$. Une mesure du pH de ces différentes solutions, respectivement notées S_{20}, S_{40}, S_{60} et S_{80} , a été effectuée durant les deux premières heures d'agitation puis après 1, 2, 3 et 7 jours d'essais. Les cinétiques sont présentées Figure 53.

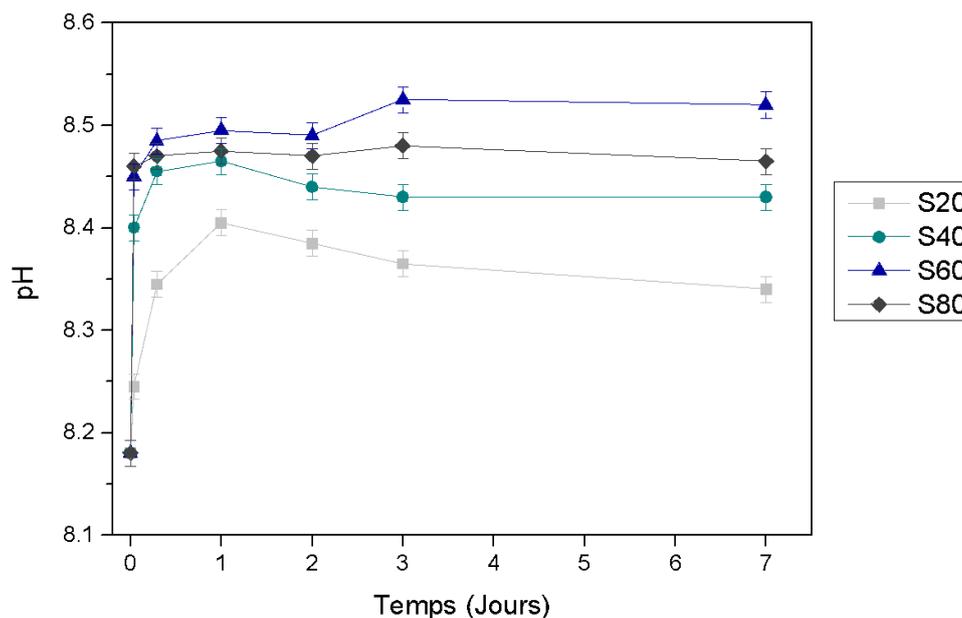
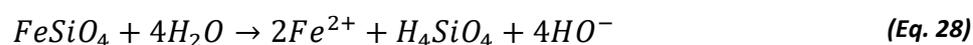


Figure 53. Evolution du pH des solutions d'eau de mer pour des concentrations massiques en scories de 20, 40, 60 et 80%.

Nous pouvons observer une très rapide hausse du pH dans les premières heures d'immersion pour les quatre solutions, bien qu'elle soit moins marquée pour la solution S_{20} . En effet, après 1 heure d'agitation, le pH de cette solution passe de 8,18 à 8,25, alors qu'il est de 8,4 pour S_{40} et 8,45 pour S_{60} et S_{80} .

Après 1 jour d'agitation, le pH de la solution S_{20} est de 8,4 et celui des solutions S_{40} , S_{60} , S_{80} est compris entre 8,45 et 8,5. Au cours des jours suivants, le pH de la solution S_{20} diminue pour tendre vers une valeur constante du pH de 8,35. Une stabilité du pH à 8,45 est observée pour les solutions S_{40} et S_{80} après une demi-journée d'immersion. Seule la solution S_{60} se comporte différemment, puisque le pH continue à légèrement augmenter entre les jours 2 et 3 pour atteindre un pH de 8,52, dès le troisième jour d'immersion. Le pH de la solution reste ensuite stable jusqu'à la fin de l'expérience.

Un mécanisme réactionnel pourrait expliquer l'augmentation rapide du pH. Lors de leur immersion dans l'eau de mer, certains composés silicatés formant les grains de scorie passeraient en solution, augmentant ainsi le pH. *Qafoku et al.* [11] proposent que la fayalite puisse se dissoudre partiellement suivant la réaction :



A pH alcalin, Pokrosky *et al.* [12] ont montré que la forstérite pouvait également partiellement se dissoudre, conduisant ainsi à une augmentation du pH de la solution. Cette augmentation du pH sera alors limitée par l'effet tampon de l'équilibre calcocarbonique (Eq. 29).



Par ailleurs, les CO_3^{2-} ainsi formés peuvent alors précipiter avec les ions Ca^{2+} pour former des carbonates de calcium autour des grains de scorie. En effet, comme nous le verrons dans la suite de ce travail, les grains de scories semblent « encapsulés » dans une croute calcaire. Cette croute peut alors limiter la dissolution de la Fayalite. Dans le cas de la solution S_{20} , la consommation de ces ions carbonates semblent justifier la diminution du pH au cours du temps, pour tendre vers le pH de l'eau de mer. Pour les solutions beaucoup plus chargées en scorie, la quantité de scorie / la quantité de calcium présent dans l'eau de mer ne fait que ralentir la dissolution. Le pH se stabilise alors autour de 8,5 correspondant à l'équilibre HCO_3^- / CO_3^{2-} .

II.1.2 Avec renouvellement de la solution

Comme nous l'avons observé plus tôt, la scorie modifie le pH de la solution d'eau de mer dans laquelle elle est immergée. Le renouvellement de la solution a pour objectif de cerner le pouvoir tampon des scories sur la durée.

Deux expériences ont été conjointement menées, l'une avec agitation de la solution (500 rpm) et l'autre sans agitation. Le pH d'une solution de 1 L d'EDMN a dans un premier temps été mesuré avant immersion, puis 500 g de scories y ont été immergées (soit une concentration massique de 50 %). Après 24 heures, le pH final a été relevé et la solution filtrée sur du papier filtre. La scorie ainsi récupérée sur le filtre a à nouveau été immergée dans une nouvelle solution d'un litre de EDMN, dont le pH aura été préalablement mesuré. L'ensemble de ces conditions a été répété sur une durée totale d'une semaine (Tableau 9).

	pH initial	pH final	
		Sans agitation	Avec agitation
J1	8,18 ± 0,02	8,34 ± 0,02	8,68 ± 0,02
J2	8,17 ± 0,02	8,24 ± 0,02	8,49 ± 0,02
J3	8,14 ± 0,02	8,22 ± 0,02	8,41 ± 0,02
J4	8,18 ± 0,02	8,21 ± 0,02	8,39 ± 0,02
J7	8,16 ± 0,02	8,20 ± 0,02	8,38 ± 0,02

Tableau 9. Résultats des mesures quotidiennes de pH sur des solutions contenant des scories à 50 g/L, avec et sans agitation de la solution.

On observe également une hausse nette du pH de la solution après le premier jour d'essai. Le pH final de la solution avec agitation est cependant plus élevé que les valeurs maximales observées jusque-là (8,68 ici contre 8,52 dans le paragraphe III.1.1), et ce pour un rapport m_{scorie}/m_{EDMN} de 50 %. Plusieurs raisons peuvent justifier ce résultat : la scorie utilisée ici pourrait être légèrement différente de la précédente car résultant d'un autre prélèvement et pourrait être plus ou moins lixiviée, avec moins de silicates disponibles en surface. La composition de l'eau de mer peut être elle-même variable.

L'explication de différence entre les pH obtenus avec et sans agitation, serait qu'un brassage plus violent des grains de scorie favorise la dissolution des composés silicatés, entraînant donc une hausse de pH plus importante. Par contre, cet effet tend progressivement à diminuer au fur et à mesure des lavages successifs. Lors de la dernière remise en solution, le pH n'atteint plus que 8,38 mais semble atteindre un pallier comme l'illustre la Figure 54. Soit les grains de scories ont fini par se recouvrir partiellement de $CaCO_3$, gênant la dissolution, soit la quantité de silicates pouvant se dissoudre est épuisée. Après 7 jours, une légère dissolution des composés silicatés persiste cependant, et maintient un pH légèrement plus élevé que le pH initial.

Pour la solution sans agitation, le pH final de la solution atteint seulement 8,34 après le premier jour d'immersion et tend vers le pH initial de l'eau de mer à 7 jours. Cette valeur est légèrement inférieure à celle observée précédemment dans le cas de la solution S_{20} . Malgré le fait que la solution soit plus concentrée en scorie, l'absence d'agitation semble avoir un impact important ici.

Grâce à l'augmentation du pH de la solution, les grains de scorie pourraient alors se recouvrir partiellement d'une fine couche de $CaCO_3$ réduisant ensuite la dissolution des silicates. Cela expliquerait l'augmentation presque négligeable du pH lors des renouvellements de solution (voir Figure 54 et Tableau 9). Avec le temps la scorie n'a plus d'influence significative sur le pH de l'eau de mer lorsque la solution est renouvelée.

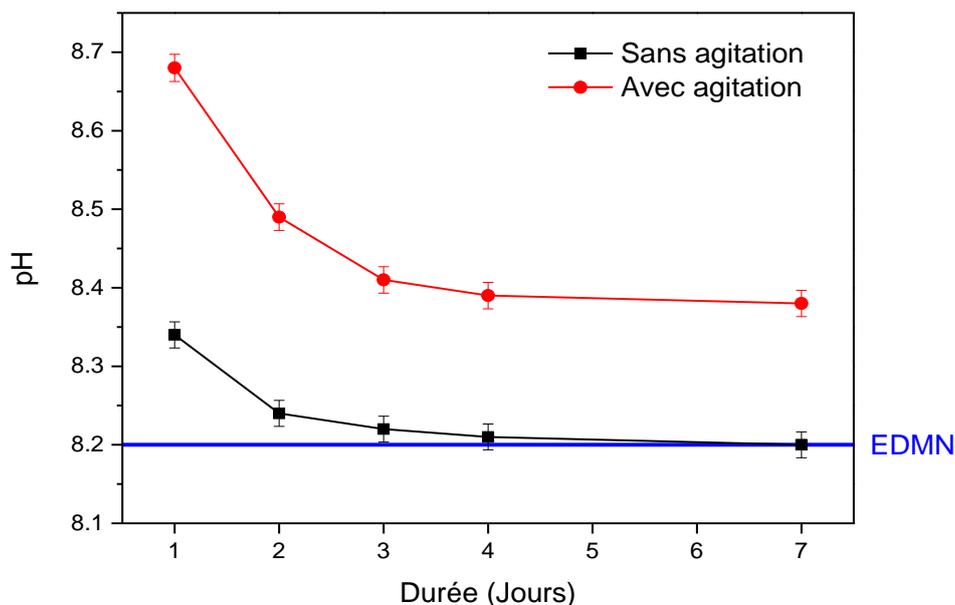


Figure 54. Evolution du pH des solutions renouvelées, avec et sans agitation. Le pH initial est représenté par l'axe bleu "EMDN".

L'augmentation du pH de la solution est un effet positif à la précipitation du dépôt calcomagnésien, puisqu'il favorise les conditions thermodynamiques de précipitation du carbonate de calcium. En effet, comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I, le pH de précipitation des carbonates de calcium se situe à 8,5. L'augmentation du pH par les scories peut donc agir comme un précurseur de la précipitation du dépôt calcaire. Pour l'hydroxyde de magnésium, l'augmentation du pH de la solution n'est par contre pas suffisante pour favoriser sa précipitation. En effet, son pH de précipitation en eau de mer se situe aux environs de 9,3 ce qui est bien supérieur à la valeur limite atteinte de 8,6.

Ce phénomène particulier n'est aucunement dérangeant s'il constitue une simple augmentation du pH interfacial de la scorie, sans relargage d'éléments métalliques potentiellement toxiques pour l'environnement, ce que nous allons maintenant tenter d'évaluer.

II.2 Evaluation des teneurs en éléments solubles dans l'eau de mer

Après 2 semaines de lixiviation à la limite de détection de l'ICP-OES, la durée de l'extraction a donc été étendue à 4 mois. Ici, 50 g de scories ont été immergées dans 1 L d'EDMN, avec une agitation de 500 rpm.

L'évolution avec le temps de la concentration extraite (Figure 55) montre que les quantités observées après 4 mois de lixiviation sont très faibles, et bien inférieures à celle de l'EDTA comme nous le verrons par la suite.

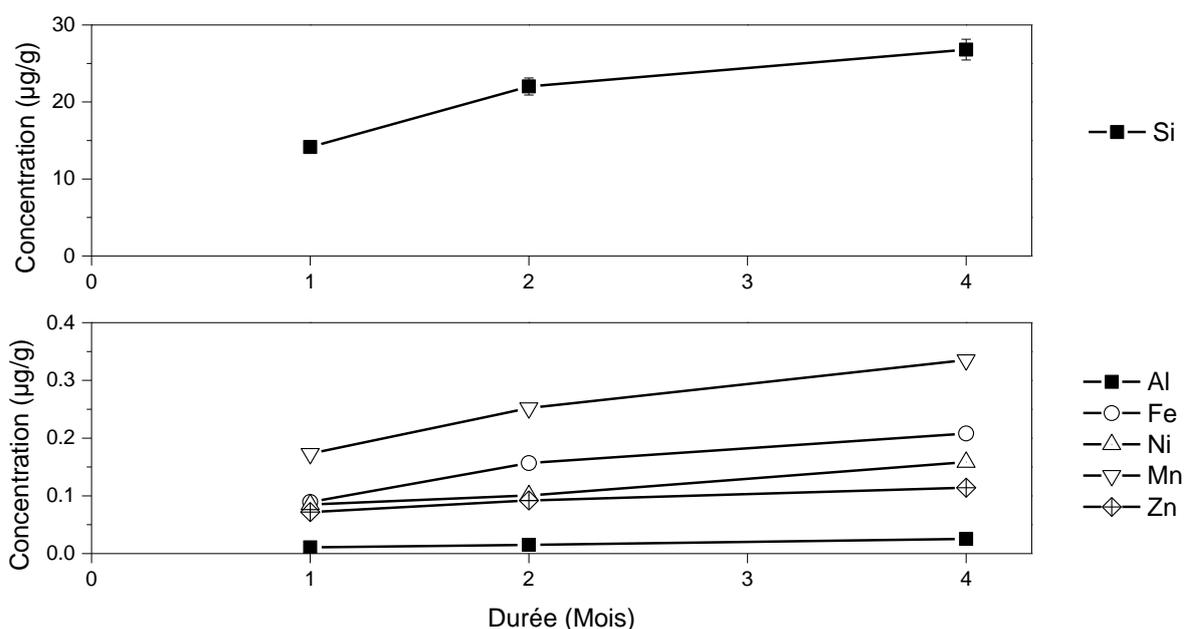


Figure 55. Evolution en fonction du temps d'immersion, de la concentration en éléments solubilisés dans l'eau de mer naturelle.

Les quantités extraites en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sont par ordre croissant $Al (0,02) < Zn (0,11) < Ni (0,16) < Fe (0,21) < Mn (0,34) < Si (26,8)$. Le Tableau 10 ci-dessous récapitule les concentrations initiales en éléments présents dans la scorie, la concentration obtenues après extraction, ainsi que la quantité extraite (en pourcentage de la concentration initiale) dans le cas de la lixiviation en EDMN.

Eléments	Concentration initiale dans la scorie ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Quantité extraite à l'EDMN ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pourcentage extrait à l'EDMN (%)
<i>Al</i>	18 000	0,02	$1,1\cdot 10^{-4}$

Fe	103 000	0,21	0,04
Mn	5 000	0,34	0,01
Ni	1 000	0,16	0,02
Si	353 000	26,8	$7,6 \cdot 10^{-3}$
Zn	1 000	0,11	0,01

Tableau 10. Concentrations initiales, quantités extraites (en $\mu\text{g/g}$) et pourcentages extraits (%) à l'EDMN des éléments des scories.

Les quantités extraites sont bien inférieures aux différentes valeurs seuils autorisées pour les éléments potentiellement dangereux pour l'environnement qui sont de $37 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le nickel des sédiments marins/estuariens, et de $276 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le zinc [13].

11.3 Évaluation du réservoir d'éléments solubles par extraction à l'EDTA

Les extractions cinétiques effectuées ici ont pour but de déterminer la quantité d'éléments extractibles de la scorie, puisque certains des éléments identifiés précédemment dans la scorie peuvent être nocifs pour l'environnement, comme le chrome, le zinc ou le nickel. L'EDTA a ici été choisi pour son fort pouvoir chélatant, permettant la dissolution par complexation des éléments métalliques extractibles. La durée d'extraction de 24 heures a été choisie car elle correspond le plus souvent au temps au bout duquel l'équilibre d'extraction est atteint [14]. Deux groupes d'éléments ont été définis en fonction de leur concentration mesurée.

Le premier groupe (Figure 56) dont la concentration est inférieure à $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$: l'aluminium (*Al*), le manganèse (*Mn*), le nickel (*Ni*) et le zinc (*Zn*). Le chrome n'a ici pas pu être détecté car en dessous de la limite de détection ($0,1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Le second groupe est composé du fer (*Fe*) et du silicium (*Si*) dont les concentrations finales sont plus de 10 fois supérieures à celles des éléments précédents.

Les quantités extraites, ainsi que leur pourcentage par rapport à la quantité disponible dans les scories sont rapportées dans le Tableau 11.

Eléments	Concentration initiale dans la scorie ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Quantité extraite ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Pourcentage extrait (%)
<i>Al</i>	18 000	9,4	0,05
<i>Mn</i>	5 000	7,6	0,15
<i>Ni</i>	1 000	8,3	0,83
<i>Zn</i>	1 000	0,6	0,06
<i>Fe</i>	103 000	141,2	0,14
<i>Si</i>	353 000	249,9	0,7

Tableau 11. Concentrations initiales, quantités (en $\mu\text{g/g}$) et pourcentages extraits (%) par l'EDTA des éléments des scories.

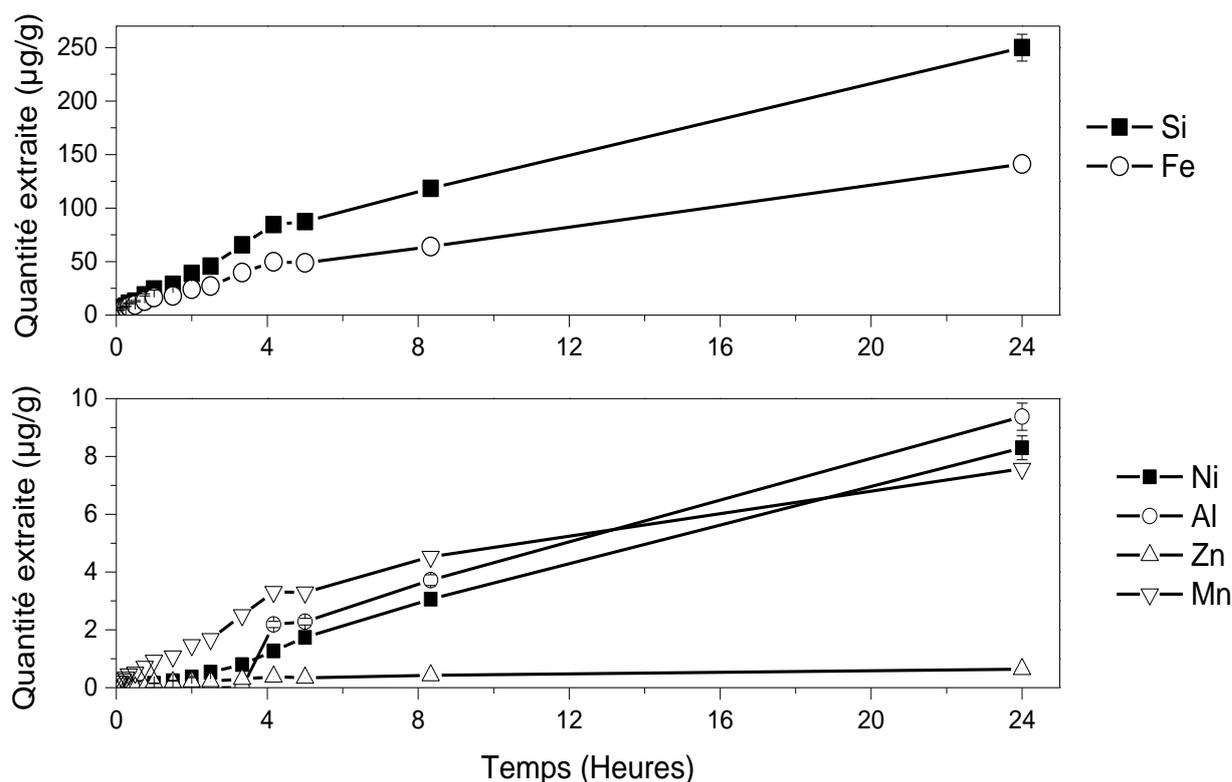


Figure 56. Evolution de la concentration en Ni, Al, Zn et Mn extraite à l'EDTA (en $\mu\text{g/g}$), en fonction du temps d'extraction.

La quantité de zinc extraite est très faible $[\text{Zn}]_{\text{extrait}} = 0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et un plateau apparaît dès 4 heures. Les concentrations finales de Al, Mn et Ni sont du même ordre de grandeur :

$[Al]_{\text{extrait}} = 9,4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $[Mn]_{\text{extrait}} = 7,6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ et $[Ni]_{\text{extrait}} = 8,3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Ces quantités extractibles représentent moins de 1 % de la quantité totale (Tableau 11).

Dans le cas du second groupe, les deux courbes ont les mêmes allures, si ce n'est que les quantités de silicium extraites sont supérieures. On observe ainsi en fin d'essai des concentrations de : $[Fe]_{\text{extrait}} = 141,2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ et $[Si]_{\text{extrait}} = 249,9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Bien que plus importantes que les concentrations obtenues pour *Zn*, *Al*, *Mn* et *Ni*, les concentrations en *Si* et *Fe* solubilisées restent très faibles par rapport à la quantité contenue dans la scorie avec 0,14 % pour le fer et 0,70 % pour le silicium (Tableau 11).

Ces résultats montrent que le réservoir d'éléments solubles, même en conditions d'extraction forcée avec de l'EDTA est faible (< 0.7%). La scorie est donc un matériau relativement stable, peu enclin à libérer ses éléments constitutifs.

Par rapport à l'EDTA, les quantités extraites à l'EDMN sont 4 fois inférieures pour *Ni*, 50 fois pour *Al*, 15 fois pour *Mn* et 6 fois pour *Zn*. Après 4 mois d'immersion, les quantités extractibles à l'eau de mer sont très faibles, ce qui justifie que les scories soient relativement stables avec un risque faible de relargage d'éléments dans l'eau de mer. En supposant que l'extraction soit linéaire dans le temps (du moins durant les premiers mois), certains éléments tel que le nickel prendraient alors plus de 20 années à atteindre le seuil de quantité totale extractible estimée grâce à la lixiviation à l'EDTA. Ces résultats en font un matériau utilisable pour une revalorisation en eau de mer.

III. La carbonatation minérale des scories en eau de mer

L'étude de la carbonatation minérale sans polarisation a été menée sous 2 types de conditions pour répondre à deux objectifs :

- En condition contrôlée : avec immersion de scories pendant 4 mois dans deux solutions d'eau de mer artificielles différentes : l'une avec du calcium mais sans magnésium (**EDMA-Mg**) et la seconde avec du magnésium mais sans calcium (**EDMA-Ca**). L'objectif est de mieux comprendre le mécanisme de carbonatation et le rôle des 2 éléments calcium et magnésium.
- En condition non contrôlée : c'est-à-dire avec immersion de scories pendant 7 mois dans de l'eau de mer naturelle *in situ* dans la baie de Numbo à Nouméa. L'objectif de

cette expérience longue durée est d'obtenir un agglomérat de scories carbonatées assez gros pour réaliser des essais mécaniques. La durée initiale de cette expérimentation a dû être réduite à cause des intempéries mentionnées au chapitre I, la durée d'immersion étant ici de 7 mois. A titre de comparaison, un bloc de scories indurées a été analysé. Ce bloc est issue scories utilisées pour du remblai, et a été collecté dans la zone portuaire de Nouméa. Le temps d'immersion de ce matériau a été estimé à au moins 5 ans.

III.1 Processus de carbonatation en milieu contrôlé

Après 4 mois d'immersion dans l'eau de mer artificielle avec ou sans calcium ou magnésium, les grains de scorie ont été observés par MEB, couplé à une analyse élémentaire (EDS). Notons que les grains de scories étant essentiellement constitué de silicates, composés isolants électriques, ils se comportent comme un piège pour les charges électriques, en particulier les électrons. Cette propriété provoque un rapide « chargement » en électrons de la surface des grains lors de l'analyse MEB, dégradant parfois la qualité des images par la présence de zones très lumineuses, et ce malgré les précautions d'usage suivies lors de la préparation pour l'observation.

Les analyses par DRX ou par ICP-OES n'ont pu être réalisées sur ces grains, les précipités formés à la surface des grains de scorie étant trop fins et/ou localisés trop aléatoirement pour d'obtenir des quantités de matière suffisantes pour analyse.

III.1.1 Expériences en eau de mer artificielle sans magnésium (EDMA-Mg)

La Figure 57 ci-dessous représente une image MEB d'un grain de scorie après 4 mois d'immersion. Il présente une légère croûte rugueuse à sa surface, indiqué par les flèches rouges. Cette croûte n'étant pas présente sur l'ensemble de la surface, la zone encadrée bleue a été observée à des grossissements plus élevés (x200 jusqu'à x10000).

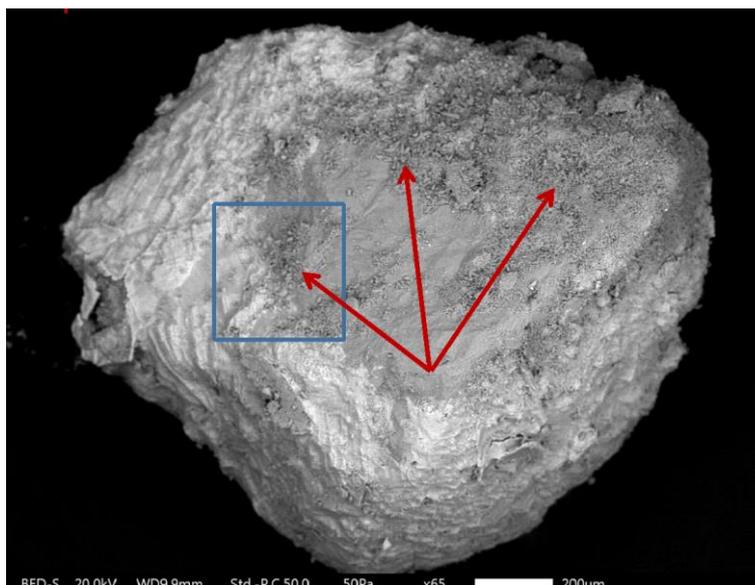


Figure 57. Photographie MEB d'un grain de scorie après 4 mois d'immersion dans une eau de mer artificielle sans magnésium, agrandissement x65.

- *Agrandissement x 200 et x600*

L'agrandissement x200 sur la zone définie par le carré bleu de la figure précédente est visible Figure 58, et a été choisi car elle semble présenter trois états de surface différents : une partie claire (1) à gauche, une partie grise (2) à droite, et une partie rugueuse et sombre (3) majoritaire au centre. L'analyse EDS de cette zone est présentée Figure 59.

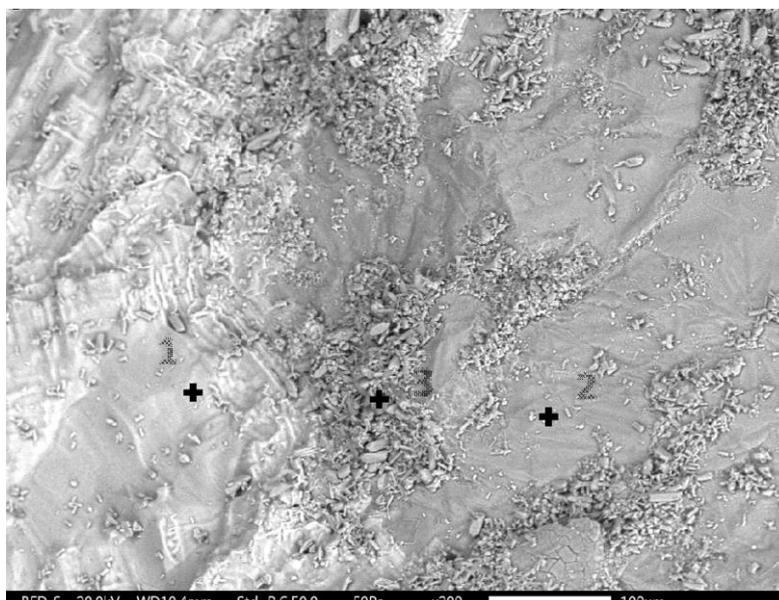


Figure 58. Photographie MEB d'un grain de scorie après 4 mois d'immersion dans une eau de mer artificielle sans magnésium, agrandissement x200.

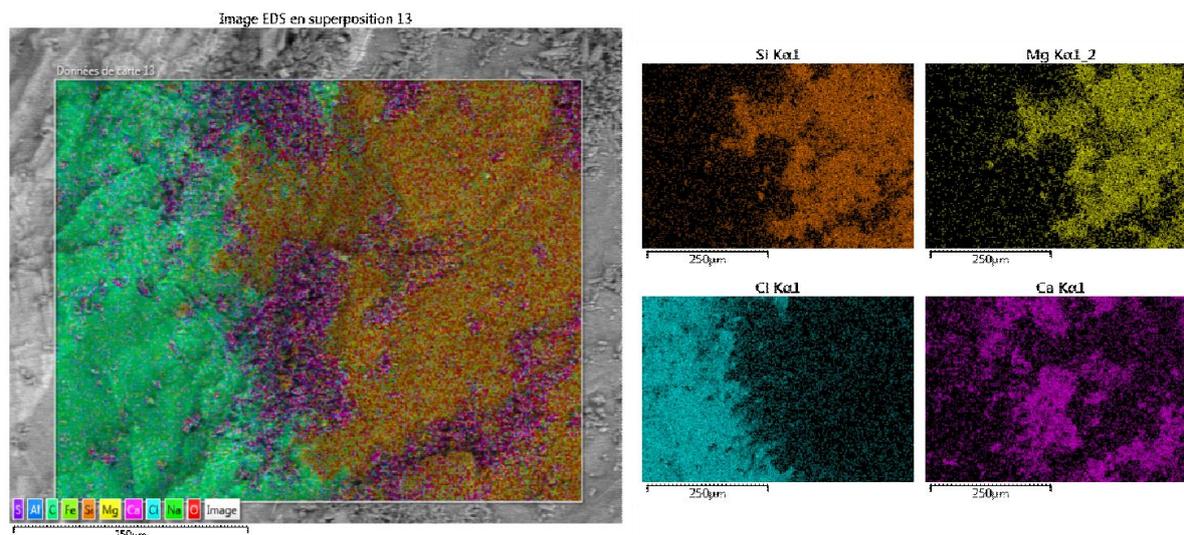


Figure 59. Cartographie élémentaire EDS d'un grain de scorie ayant été immergée dans une solution de EDMA-Mg, agrandissement x200.

Sur la cartographie EDS (Figure 59), les trois zones précédemment citées sont bien visibles à l'échelle élémentaire, et on retrouve ainsi sur la partie de gauche majoritairement du sel de sodium $NaCl$ (en cyan/vert sur la superposition). La partie lisse de droite correspond à la surface « vierge » de la scorie, et est représenté par la silice (orange) et le magnésium (jaune). Pour finir, la zone rugueuse est constituée de calcium (violet). Bien que faiblement présent dans la scorie, le calcium est principalement présent sur la zone présentant une forme de rugosité particulière, laissant supposer une cristallisation/précipitation de ce dernier sur la surface du grain. Le Tableau 12 ci-dessous regroupe les concentrations massiques des éléments observés lors de la cartographie EDS (analyse semi-quantitative) de la zone encadrée Figure 59.

Élément	Agrandissement	Al	Ca	Cl	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Pourcentage massique (%)	X200	1,3	12,9	28,3	0,5	5,8	11,7	0,3	25,4	0,3	13,6	ND
	X600	1,4	25,2	21,0	0,5	6,2	11,3	0,4	20,1	0,4	13,5	ND

Tableau 12. Concentration massique des éléments observés sur la cartographie élémentaire de la Figure 16.

On retrouve ici les éléments composant la scorie, ainsi que le chlorure de sodium $NaCl$ qui représente plus de 50 % de la zone observée. La proportion cumulée de silicium, magnésium et de fer est-elle estimée à 31 % de cette surface. Le calcium représente à lui seul 12,86 % de la surface observée. L'aluminium, le chrome, le manganèse et le nickel sont observables en

très faibles proportions, correspondant à celles de la composition de la scorie. Seul le zinc n'a pas pu être détecté ici (ND).

Un second agrandissement (x600) de la zone centrale riche en calcium, a été effectué. Le magnésium n'est pas présenté puisque qu'il correspond à la même signature EDS que celle du silicium (Figure 60).

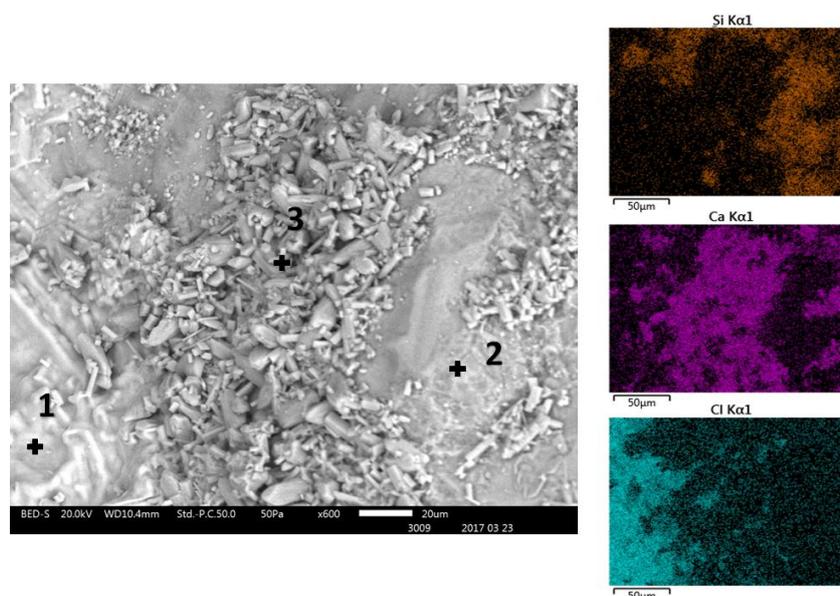


Figure 60. Cartographie élémentaire EDS d'un grain de scorie ayant été immergée dans une solution de EDMA-Mg, agrandissement x600.

Les concentrations massiques de la zone analysée sont présentées dans le Tableau 12. On constate que cette zone est composée à 25 % de calcium, suggérant que ce dernier est issue d'une formation de carbonate de calcium. La présence de chlorure de sodium est due à un mauvais rinçage. Après immersion, les grains ont été plongés dans l'eau distillée afin de les rincer et limiter la précipitation de sels restés en solution. Mais aucun autre procédé de nettoyage n'a été envisagé afin de ne pas risquer de dissoudre ou décoller les dépôts formés.

- *Agrandissements x4000 et x10000*

Enfin, deux derniers agrandissements ont été effectués sur les cristaux dont la signature élémentaire est celle du calcium. Bien que la netteté ne soit pas optimale dû au chargement de la scorie en électrons, la Figure 61 montre des cristaux de calcium dont la forme est proche d'un cube légèrement déformé, ce qui est la structure typique du carbonate de calcium sous forme calcite [15].

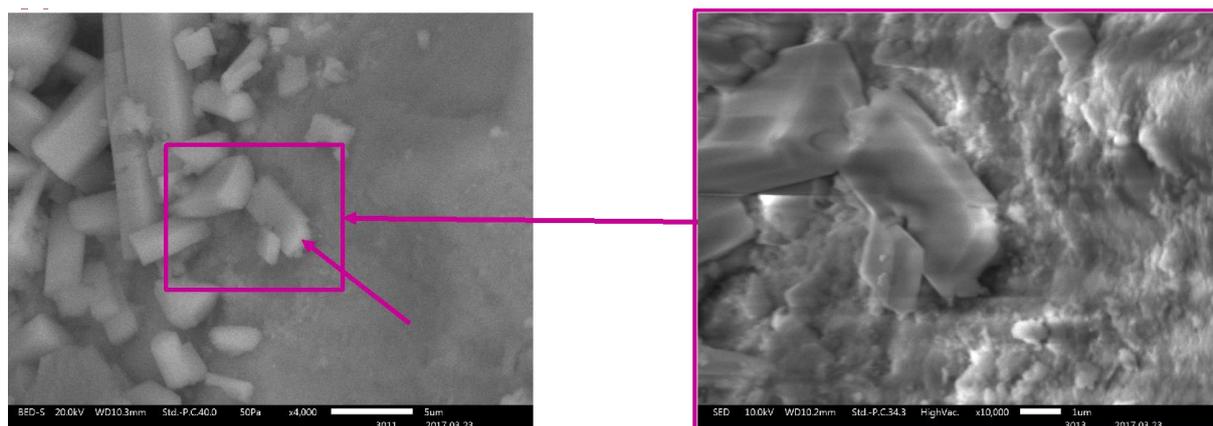


Figure 61. Photographie MEB d'un cristal de CaCO_3 à la surface d'un grain de scorie ayant été immergée dans une solution de EDMA-Mg, agrandissement $\times 4000$ (gauche) et $\times 10\,000$ (droite).

Il est connu que la présence d'ions magnésium dans l'eau de mer favorise la structure cristalline de CaCO_3 sous forme aragonite, et inhibent la formation de calcite [16]. Sur les grains de scorie sans polarisation et en absence de magnésium, il est alors cohérent d'observer la présence de carbonate de calcium sous forme de calcite, qui correspond à sa forme la plus stable du CaCO_3 dans une eau de mer sans magnésium.

A partir de ces premières observations, nous pouvons supposer qu'une carbonatation minérale des scories s'effectue en milieu marin. Les cristaux de CaCO_3 ainsi que l'augmentation de la proportion de calcium observés sur les scories, justifient que les réactions de dissolution des silicates observés dans la partie II sont suivies de la précipitation de carbonates sur la surface des grains de scorie. Il s'agit ici d'un premier indicateur concernant la cinétique de précipitation du carbonate de calcium sur les scories.

III.1.2 Expérience en eau de mer artificielle sans calcium (EDMA-Ca)

Après 4 mois d'immersion, on observe à la surface des grains un précipité blanc assez visible (Figure 62). De la même manière que précédemment, des agrandissements et des cartographies EDS ont été effectués en ciblant la zone encadrée sur la photographie.

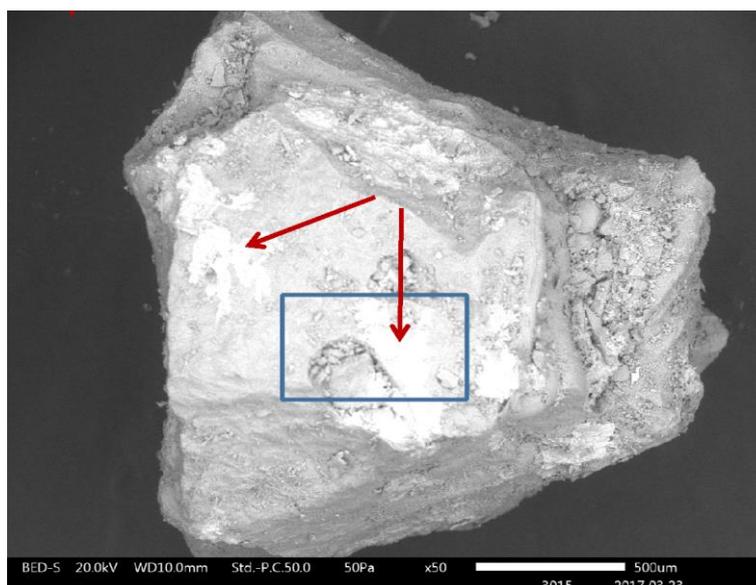


Figure 62. Photographie MEB d'un grain de scorie ayant été immergée dans une solution d'eau de mer artificielle sans calcium, agrandissement x50.

La cartographie de la zone agrandie x200 (Figure 63) montre la présence de magnésium (vert), silicium (cyan) et chlore (vert). La superposition des signatures élémentaires du magnésium et du silicium, correspond ici encore à la surface de la scorie et comme précédemment le chlore correspond à des cristaux de $NaCl$, de couleur blanche.

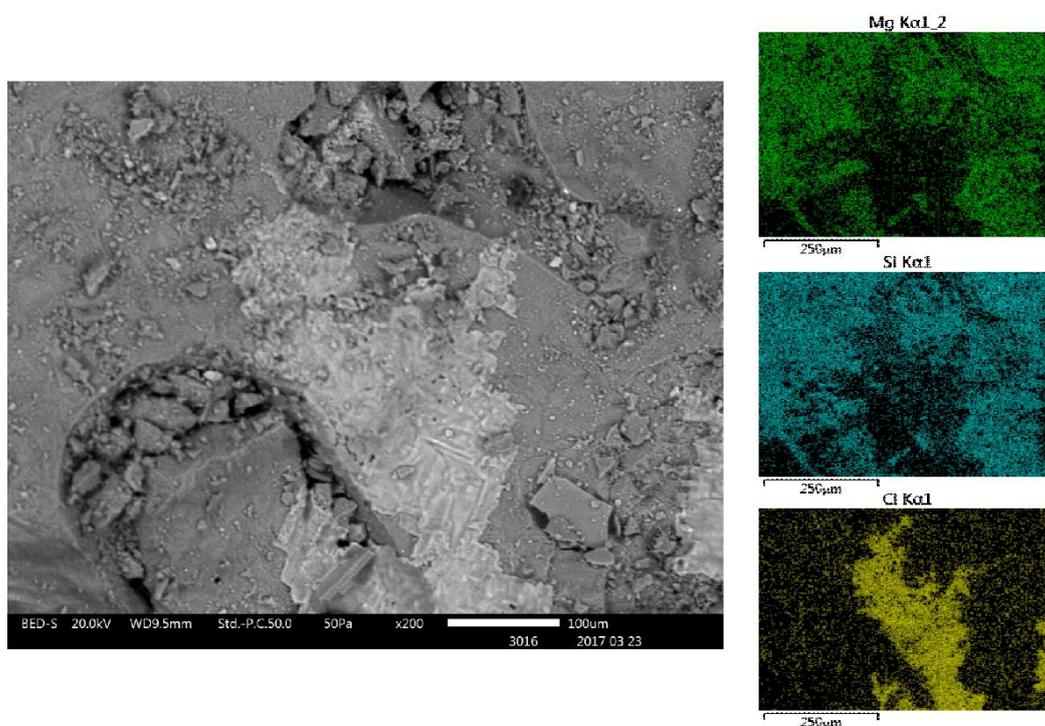


Figure 63. Cartographie élémentaire EDS d'un grain de scorie ayant été immergée dans une solution de EDMA-Ca, agrandissement x200.

Les concentrations massiques sont reportées dans le Tableau 13. On constate que le calcium n'est ici pas détecté, tout comme le nickel et le zinc. Leur quantité dans la scorie est trop faible pour une estimation de leur pourcentage massique par analyse EDS.

Elément	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Cl</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Na</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>	<i>Zn</i>
Concentration massique (%)	2,4	ND	20,1	1,1	11,3	22,8	0,5	16,3	ND	25,6	ND

Tableau 13. Concentration massique des éléments observés sur la cartographie élémentaire Figure 63.

L'ensemble des grains observés (à minima 3) présente les mêmes cartographies : la surface de la scorie (signature *Si/Mg*) et une précipitation plus ou moins importante de chlorure de sodium. L'absence de cristaux à base de calcium confirme qu'ils sont formés à partir des éléments de l'eau de mer et non à partir d'éléments provenant de la scorie. L'absence de formes cristallines pouvant ressembler à l'hydroxyde de magnésium est expliquée par une augmentation insuffisante du pH pour permettre sa précipitation. De même, les conditions thermodynamiques permettant la précipitation de $MgCO_3$ ne sont pas réunies ici, notamment avec une température de solution bien trop faible. En effet, cette phase sera favorisée à plus haute température (à minima $40^\circ C$, mais beaucoup plus efficient à $80^\circ C$ [17]). Nous pouvons conclure que malgré une dissolution probable de silicates, l'absence de calcium en solution ne permet pas la précipitation de carbonates autre que du $CaCO_3$. Le calcium est donc un élément essentiel pour la carbonatation minérale des scories en EDMN.

III.2 Carbonatation des scories en milieu naturel

III.2.1 Immersion 7 mois

Cet essai a été mené sur une durée de 7 mois dans la baie de Numbo avec environ 3 kg de scorie maintenue dans une petite poche en moustiquaire épaisse ($\varnothing = 0,5\text{ mm}$) pour permettre la circulation de l'eau de mer entre les grains.

Des agglomérats de plusieurs centimètres ont été formés, ils sont assez compacts pour être manipulés à la main mais sont friables à forte pression manuelle (Figure 64). Les essais de résistances mécaniques n'ont pas pu être menés à cause de la taille trop faible des conglomérats formés et de leur friabilité.



Figure 64. Photographie d'un bloc de scories indurées après 7 mois de vieillissement in-situ.

Tout comme pour les essais en EDMA, nous avons décidé d'observer les échantillons au microscope électronique. Nous ne nous sommes cependant pas intéressé à la surface d'un agglomérat, mais plutôt à son contenu, nous avons donc mis en résine l'échantillon pour réaliser une coupe transversale du bloc enrésiné.

La cartographie EDS et la composition de la coupe transversale sont présentées Figure 65 et Tableau 14. Les grains de scorie sont facilement identifiables, puisqu'il s'agit des zones riches en magnésium (vert) et silicium (orange), dont les quantités respectives sont de 24,3 % et 28,0 %. Le calcium (cyan) est largement présent (10 %) autour des grains (voir notamment sur la partie droite de la zone analysée). Le chlorure de sodium (ici représenté par le chlore, en rouge) est lui aussi toujours présent, à plus de 21 %, et semble être localisé aux zones complémentaires à celles de détection du calcium.

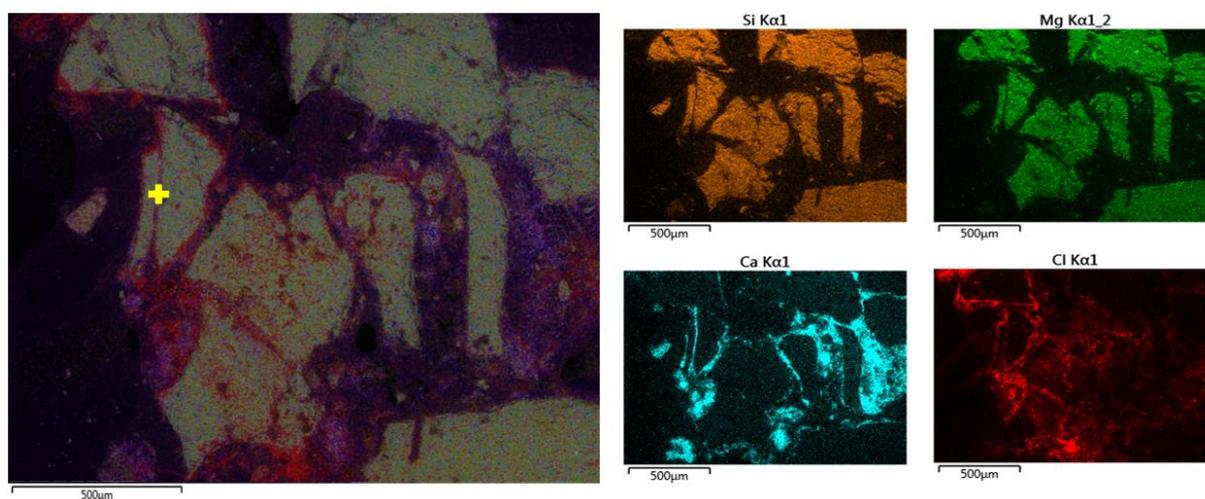


Figure 65. Cartographie élémentaire de la coupe transversale du bloc de scories indurées en EDMN.

Elément	Al	Ca	Cl	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Concentration massique (%)	1,6	10,0	11,9	1,1	12,7	24,3	0,6	9,7	0,2	28,0	ND

Tableau 14. Concentration massique des éléments observés sur la cartographie élémentaire du bloc de scories indurées Figure 65.

On peut remarquer que sur la zone marquée d'une croix jaune (Figure 65), deux grains semblent collés par une fine bande dont la signature élémentaire est celle du calcium. L'agrandissement de cette zone (Figure 66) montre que le vide entre les deux grains de scorie (représentés par le silicium et le magnésium), est comblé par du calcium sur une largeur de 25 μm . Du chlore est également présent mais plutôt localisé sur l'extrême surface des grains, semblant par la même occasion, atténuer la réponse du magnésium à ces endroits précis.

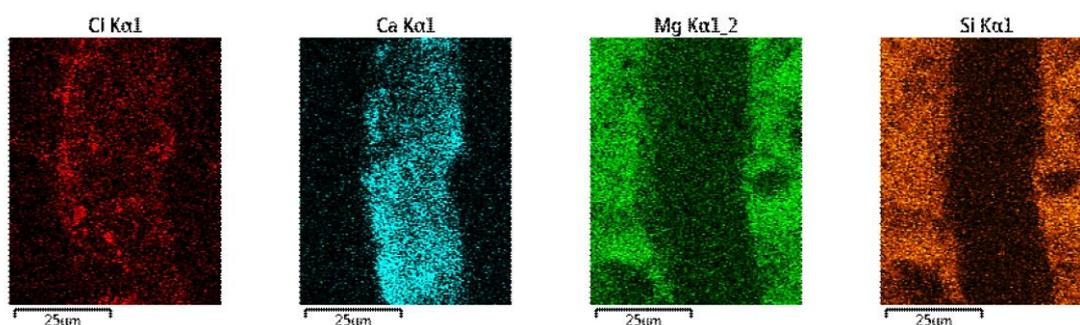


Figure 66. Cartographie élémentaire de l'espace inter granulaire, symbolisé d'une croix Figure 66.

La photographie de cette zone contenant du calcium (Figure 67) montre des cristaux prenant une forme d'aiguille, caractéristique de l'aragonite [18]. L'analyse EDS (Tableau 15) confirme qu'il s'agit de calcium, dont la concentration est supérieure à 83 %, le reste étant du silicium (16,9 %). Ces résultats attestent de la présence de calcium carbonaté, résultat de la carbonatation minérale des grains de scories. Le silicium ici présent peut être la réponse d'une fine particule de scorie prise dans la matrice de calcium, ou les restes d'un composé silicaté dissout, ayant permis une augmentation du pH et ainsi la formation d'aragonite.

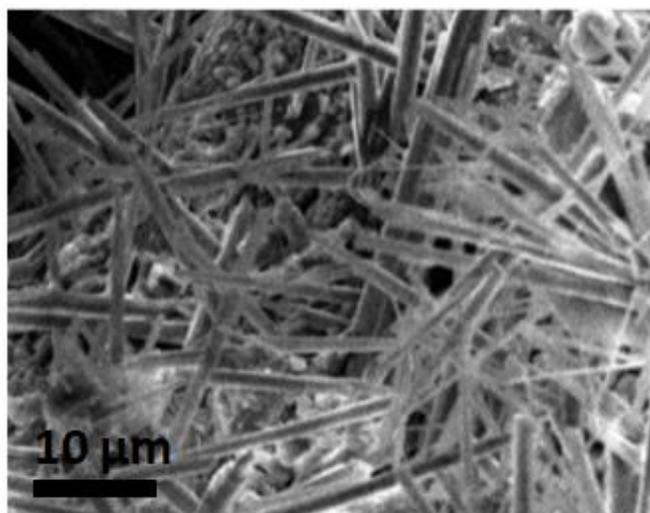


Figure 67. Photographie MEB de l'espace inter granulaire présentant des cristaux de carbonates sous forme d'aragonite.

Élément	Ca	Si
Concentration massique (%)	83,2 ± 2,5	16,9 ± 0,5

Tableau 15. Concentration massique des éléments observés sur la zone inter granulaire Figure 67.

La bonne adhérence entre les grains de scorie semble donc due à la présence de carbonate de calcium qui joue ici le rôle de liant entre les grains. En 7 mois d'immersion, nous avons donc mis en évidence la carbonatation minérale des scories et la formation d'agglomérats compacts.

III.2.2 Caractérisation et test à la compression d'un conglomérat collecté in situ

Le bloc de scories agglomérées (Figure 68) a été collecté dans le port de Nouméa (22°16'0.0377"S ; 166°24'49.078"E). Cet agglomérat, de taille conséquente (80 × 80 × 50 mm), présente une bonne compacité et une bonne résistance à la pression d'une main ($\approx 400\text{ N} \approx 2.10^5\text{ Pa}$). Son âge, caractérisé par la durée d'immersion sur le site, n'est pas déterminable mais a été estimé à plus de 5 ans. Sa composition peut inclure du sable ou d'autres sédiments marins.



Figure 68. Photographie du conglomérat de scories agglomérées collecté dans le port de Nouméa.

L'observation à la binoculaire (Figure 69) a pu mettre en évidence, sur des grains de scorie identifiables grâce à leur couleur gris/vert, la présence de taches blanchâtres de même couleur que le carbonate de calcium.

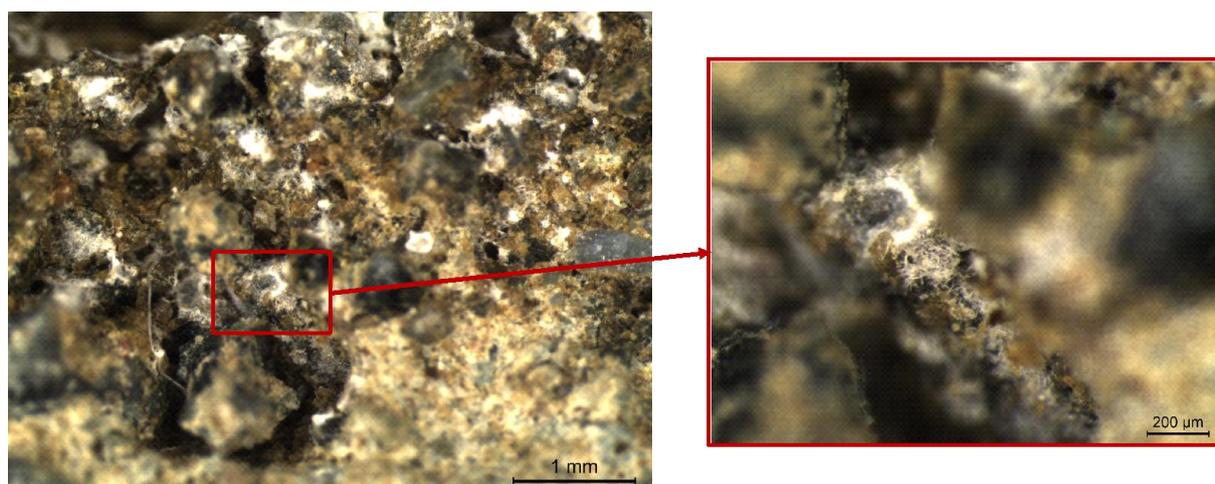


Figure 69. Observation au microscope binoculaire de la surface du conglomérat de scories.

La Figure 70 suivante correspond à une observation sous le microscope (image de droite) du spectromètre μ -Raman d'une des taches blanches observées précédemment. L'observation μ -Raman a été priorisée car non-destructive en comparaison des analyses MEB ou ATG. Notons que l'image est légèrement rouge du fait de l'absence de filtre bleu sur la caméra du microscope. L'aspect aiguille des cristaux observés est caractéristique de la forme aragonite du carbonate de calcium. Les spectres μ -Raman réalisés sur différentes aiguilles confirment bien qu'il s'agit de $CaCO_3$ sous la forme d'aragonite (bandes de vibration à 155, 204, 705 et 1085 cm^{-1}). On observe également la présence de calcite associée à l'aragonite. La signature Raman de la calcite diffère de l'aragonite par des bandes de vibrations à 280 et 713 cm^{-1} à

la place des bandes à 204 et 705 cm^{-1} respectivement [19]. Même si le magnésium de l'eau de mer favorise la forme aragonite, à une température supérieure à 20°C , et pour un ratio $Mg : Ca \leq 1$, il est possible d'observer de la calcite recouverte d'aragonite [16]. La température du lagon ne tombant jamais sous la barre des 20°C , il se peut que ce phénomène se produise ici, bien que le rapport $Mg : Ca$ soit ici proche de 2,5.

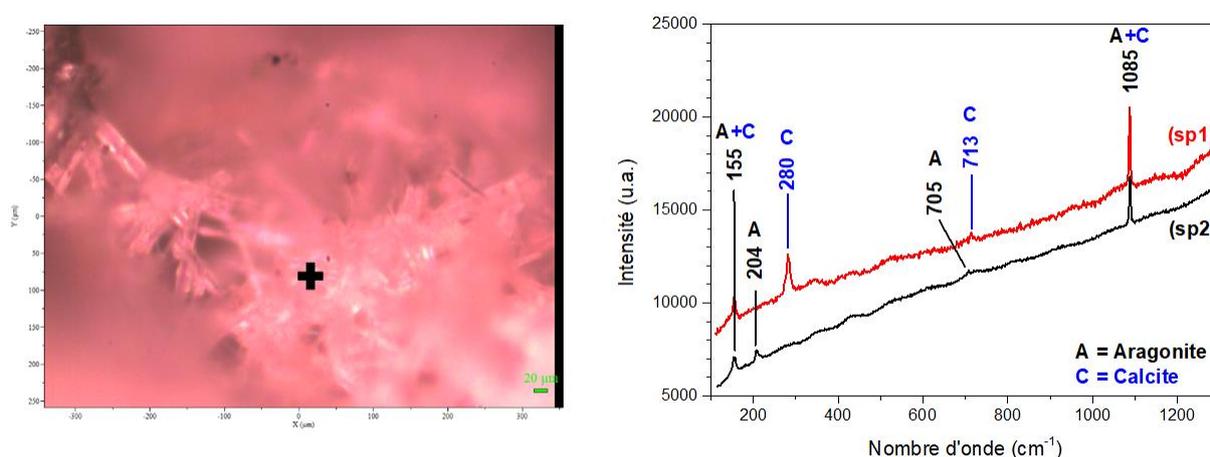


Figure 70. Photographie microscopique de la zone analysée au μ -Raman (gauche), et le spectre μ -Raman associé (droite). Les pics caractéristiques de l'aragonite (A) et de la calcite (C) y sont mentionnés.

Les carbonates de calcium sont connus pour leur résistance mécanique élevée (ciment), la résistance à la compression de l'agglomérat a donc été mesurée sur une éprouvette cylindrique et présentant 2 faces parallèles (Figure 71).



Figure 71. Photographie du conglomérat avant le test de résistance à la compression.

La valeur de la résistance à la compression mesurée est de $1,38\text{ MPa}$ (force à la rupture de 2052 N) donc bien supérieure aux $0,2\text{ MPa}$ que nous pouvons développer par pression

manuelle. Cette valeur est toutefois bien inférieure aux bétons classiques C20/25, de résistance sur échantillon cylindrique de 20 MPa, et encore moins aux bétons armés C50/60, de résistance minimale égale à 50 MPa. Cependant, la résistance à la compression de l'agglomérat est du même ordre de grandeur que le grès de plage enterré (non exposé à l'air et aux rayons UV), dont la résistance est comprise entre 0,5 et 3,4 MPa [20]. Le grès de plage est le résultat d'un phénomène de cimentation, dont la structure est entre autre composée de chaux (CaO).

L'âge du l'agglomérat n'a pas pu être déterminé avec certitude, donc la cinétique de carbonatation minérale des scories est difficile à estimer. Le seul facteur limitant à la croissance de carbonates est la surface « réactive », dépendante de la quantité de scorie immergée, puisque le calcium et les ions carbonates sont en excès dans le réservoir qu'est l'océan. Il serait alors possible d'obtenir des agglomérats plus massifs, et donc potentiellement plus résistants, avec une immersion contrôlée et plus longue. La valeur de résistance à la compression est faible par rapport aux valeurs usuelles des bétons mais ce résultat est encourageant si des conglomérats plus massifs et donc plus résistants peuvent être obtenus.

IV. Conclusion

La caractérisation physico-chimique des scories provenant de la SLN, montre que les scories présentent des caractéristiques proches de celles d'un sable : une distribution granulométrique variée, de quelques μm à plusieurs cm ; une densité de 2,7 ; une teneur en eau relativement faible. Ces résultats expliquent pourquoi les scories ont été beaucoup employés dans le BTP pour les remblais routiers ou la construction de fondation. Comme attendu [1], les scories sont majoritairement composées de silice, de magnésium et de fer, provenant des roches latéritiques dont elles sont issues. Ces éléments sont présents sous forme de silicates, notamment sous deux pôles : l'un magnésien, appelé Forstérite Mg_2SiO_4 , l'autre ferreux, appelé fayalite Fe_2SiO_4 , ces deux composés étant typiquement caractéristiques de l'olivine. Une partie des éléments restants l'est sous forme d'oxyde, tel que l'hématite Fe_2O_3 , ou la magnésie MgO qui sont des oxydes n'ayant pas été réduits par la fusion de l'arc électrique.

Leur point de charge nulle (PZC) est de 8,2 donc très proche des PZC observés dans la littérature pour l'olivine et l'hématite [9] [10]. Immersée dans l'eau de mer, la scorie induit une légère augmentation du pH. Son pouvoir tampon fixe à sa surface, le pH à une valeur supérieure à la valeur du PZC. Ceci induit d'une part l'apparition de charges négatives qui attirent les ions positifs Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans l'eau de mer, et d'autre part favorise la précipitation de $CaCO_3$ sur la surface, expliquant la carbonatation naturelle des scories.

Les lixiviations des scories, menées dans des solutions d'EDTA, milieu chélatant puissant, ont montré que les concentrations en métaux disponibles étaient peu élevées en fin d'expérience puisqu'elles représentent au total moins de 1 % en masse des éléments observés dans les scories, et sont bien inférieurs aux taux autorisés [21]. Dans l'eau de mer, les concentrations lixiviées sont encore plus faibles et on estime qu'une vingtaine d'années seraient nécessaires pour atteindre la quantité solubilisée à l'EDTA mimant le réservoir en éléments solubles des scories. Le risque de libération d'éléments dont des éléments potentiellement toxiques comme le nickel est donc très faible pour les scories.

Ce travail montre que l'induration observée de la scorie immergée dans l'eau de mer est liée à la formation de $CaCO_3$, jouant alors le rôle de ciment pour former des conglomerats. Cependant, cette induration naturelle reste un processus relativement long avec l'obtention d'agglomérats de quelques centimètres au bout de 7 mois d'immersion. Il est alors intéressant de voir s'il est possible d'accélérer le phénomène de cimentation des scories en utilisant les connaissances sur la formation du dépôt calcomagnésien par électrochimie.

Bibliographie

- [1] D. Ochida, «L'utilisation des scories de Nickel de Nouvelle-Calédonie dans le génie civil.», Ecole nationale des ponts et chaussées, Paris, 1984.
- [2] C. K. Wentworth, «A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments,» *The Journal of Geology*, vol. 30, n° 15, pp. 377-392, 1922.
- [3] A. Fraysse, La France australe et ses richesses minérales, le minerai de chrome., Nouméa, 1924.
- [4] F. Laur, L'écho des mines et de la métallurgie, Nouméa, 1902.
- [5] C. Pirard, «New Caledonia Geology and Mining,» Research School of Earth Sciences, The Australian National University, 2007.
- [6] T. Augé, «Potentiel de piégeage du CO₂ par les scories de la pyrométyallurgie du nickel,» CNRT, Nouméa, 2016.
- [7] B. Zhang, R. Shieh, A. C. Withers et A. Bouvier, «Raman spectroscopy of shocked enstatite-rich meteorites,» *The meteoritical society*, vol. 53, n° 110, pp. 2067-2077, 2018.
- [8] R. Luce et G. Parks, «Point of zero charge of weathered forsterite,» *Chemical Geology*, vol. 12, pp. 147-153, 1973.
- [9] M. Kosmuski, «Surface charging and points of zero charge,» *Surfactant science series*, vol. 145, p. 639, 2009.
- [10] M. Kosmulski, «pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 275, pp. 214-224, 2004.
- [11] O. Qafoku, L. Kovarik, R. K. Kukkadapu, E. S. Ilton et B. W. Arey, «Fayalite dissolution and siderite formation in water-saturated supercritical CO₂,» *Chemical Geology*, n° 1332, pp. 124-135, 2012.

- [12] O. S. Pokrovski et J. Schott, «Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, n° 119, pp. 3313-3325, 2000.
- [13] INERIS, «Qualité chimique des sédiments marins en France : Synthèse des bases de données disponibles,» INERIS – DRC – 10-105335-11618A, 2010.
- [14] C. Pasquet, F. Monna, F. Van Oort, P. Gunkel-Grillon, C. Laporte-Magoni, R. Losno et C. Chateau, «Mobility of Ni, Co, and Mn in ultramafic mining soils of New Caledonia, assessed by kinetic EDTA extractions,» *Environ Monit Assess*, vol. 190, n° 111, pp. 637-649, 2018.
- [15] H. Elfil et H. Roques, «Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon,» *Desalination*, vol. 137, pp. 117-186, 2001.
- [16] J. Morse, R. Arvidson et A. Lüttge, «Calcium carbonate formation and dissolution,» *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 342-381, 2007.
- [17] M. J. Moreno Correia, «Optimisation de la précipitation des carbonates de magnésium pour l'application dans un procédé de séquestration de CO₂ par carbonatation minérale de la serpentine.,» Université du Québec, 2018.
- [18] G.-T. Zhou, J. C. Yu, X.-C. Wang et L.-Z. Zhang, «Sonochemical synthesis of aragonite-type calcium carbonate with different morphologies.,» *New Journal of Chemistry*, vol. 28, pp. 1027-1031, 2004.
- [19] C. Carré, P. Gunkel-Grillon, A. Serres, M. Jeannin, R. Sabot et T. Quiniou, «Calcareous electrochemical precipitation, a new method to trap nickel in seawater,» *Environmental Chemistry Letters*, vol. 15, pp. 151-156, 2016.
- [20] T. Danjo et S. Kawasaki, «Formation Mechanisms of Beachrocks in Okinawa and Ishikawa, Japan, with a Focus on Cements,» *Materials Transactions*, vol. 55, n° 13, pp. 493-500, 2004.

[21] EU, Council decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC., Off. J. Eur. Commun, 2002, pp. 27-49.

Chapitre IV – Formation du conglomérat en laboratoire sous polarisation

I. <u>LE DEPOT CALCOMAGNESIEN EN EAU DE MER NATURELLE : TEMOINS SANS SCORIE</u>	119
I.1 EFFET DE LA DUREE DE POLARISATION SUR LA MASSE DE DEPOT	120
I.2 INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LE DEPOT	124
I.2.1 DETERMINATION DE LA COMPOSITION	124
I.2.2 IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES	127
II. <u>IMPACT DU GRANULAT : COMPARAISON DE CONGLOMERATS FORMES EN PRESENCE DE SCORIES ET DE SABLE</u>	128
II.1 CARACTERISATION DU SABLE UTILISE	129
II.2 EFFETS SUR LA MASSE DE CONGLOMERAT	133
II.3 EFFETS SUR LA COMPOSITION DES CONGLOMERATS DEPOT/SABLE	136
III. <u>PARAMETRES INFLUENÇANT LA FORMATION DU CONGLOMERAT DEPOT CALCOMAGNESIEN / SCORIES</u>	138
III.1 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE	138
III.2 EFFETS DE LA DUREE DE POLARISATION	143
III.2.1 SUR LA MASSE DU CONGLOMERAT	144
III.2.2 SUR LA CINETIQUE DE CROISSANCE DE CONGLOMERAT	148
III.2.3 SUR LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN INCLUS DANS LE CONGLOMERAT	150
III.3 CARACTERISATIONS LOCALES A L'INTERFACE SCORIE/DEPOT CALCOMAGNESIEN	151
III.3.1 OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	151
III.3.2 SPECTROMETRIE μ -RAMAN	155
III.3.3 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CALCIUM EN FONCTION DE LA ZONE DE PRECIPITATION	157
III.4 EFFETS DE CYCLES DE POLARISATION SUR LA FORMATION DU CONGLOMERAT	159
IV. <u>CONCLUSION</u>	165
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	167

I. Le dépôt calcomagnésien en eau de mer naturelle : témoins sans scorie

Dans un premier temps, des échantillons de dépôt calcomagnésien ont été formés en eau de mer naturelle afin de quantifier leur croissance, composition et structure en fonction des paramètres électrochimiques, puis de comparer ces échantillons, alors utilisés comme modèle de croissance, avec les conglomerats contenant de la scorie afin d'observer l'influence de celle-ci. Pour ce faire, des électrodes en acier galvanisé ont été polarisées pendant deux durées différentes, 1 et 4 semaines, en imposant quatre densités de courant de -220 , -440 , -660 et $-880 \mu A. cm^{-2}$. Ces valeurs ont été définies après les observations de Carré sur acier galvanisé [96] qui démontre qu'à faible densité ($< -300 \mu A. cm^{-2}$), la phase carbonatée est favorisée lors de la formation du dépôt en début de polarisation. Pour des polarisations plus fortes, la réduction de l'eau se produit très rapidement, permettant la croissance en volume de la brucite. Nous avons donc décidé d'observer l'influence de la densité de courant sur une large échelle, afin de favoriser d'une part la phase $CaCO_3$ à faible densité, d'autre part la phase $Mg(OH)_2$ à plus forte densité de courant. De manière générale, nous traiterons ces densités de courant comme valeurs absolues, signifiant que $-880 \mu A. cm^{-2}$ sera plus élevée que $-220 \mu A. cm^{-2}$.

Dans chacun des cas, la masse finale de dépôt formé a été relevée puis rapportée à la surface de l'électrode et au nombre de jours de polarisation. Lorsque cela a été possible, la composition du dépôt a été déterminée par analyse thermogravimétrique, ou par analyse ICP dans le cas contraire.

Un suivi potentiométrique a aussi été effectué via un multimètre relié à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) ainsi qu'à l'électrode de travail (électrode d'acier galvanisé), comme mentionné dans le chapitre II. La mesure du potentiel de l'électrode de travail au cours du temps permet de tracer une courbe chronopotentiométrique. Sur la Figure 72 sont reportées les courbes obtenues pour les densités de courant extrêmes (-220 et $-880 \mu A. cm^{-2}$). Il apparaît clairement que le potentiel chute très rapidement après les 24 premières heures de polarisation pour atteindre un potentiel d'équilibre, dont la valeur se situe dans le domaine de réduction de l'eau, à savoir $-1,52 V_{ECS}$ pour une densité de courant de $-220 \mu A. cm^{-2}$ et $-1,61 V_{ECS}$ pour la densité de courant de $-880 \mu A. cm^{-2}$,

respectivement. Dû à cet équilibre, le potentiel final varie ainsi très peu, avec des valeurs de $-1,55$ et $-1,66$ V_{ECS} pour nos deux densités de courant.

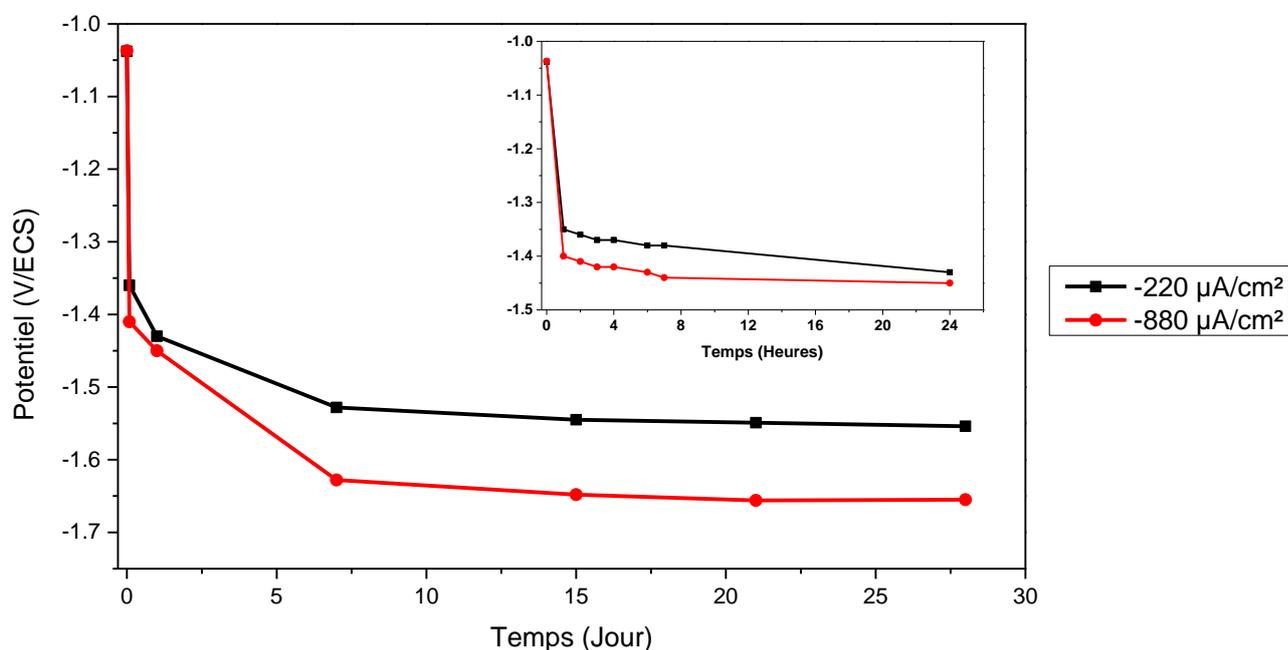


Figure 72. Courbes potentiométriques des électrodes en acier galvanisé polarisée sous -220 et $-880 \mu A/cm^2$ pendant 4 semaines.

1.1 Effet de la durée de polarisation sur la masse de dépôt

Pour une durée de polarisation d'une semaine et pour chaque valeur de courant imposé, il est rapidement apparu des bulles de dihydrogène à la surface de l'électrode de travail. Ce dégagement est d'autant plus important que la densité de courant imposée est élevée. De grosses bulles statiques se forment rapidement sur la surface de l'électrode (Figure 73 (a)), réduisant la surface d'accroche du dépôt sur le substrat métallique. Ainsi, à la fin de l'essai, de nombreux morceaux de dépôt calcomagnésien ayant été décollés sous l'effet mécanique du bullage se sont retrouvés au fond de la solution d'eau de mer naturelle (Figure 73 (b)). Ce phénomène de décollement mécanique est probablement amplifié sous l'effet de l'agitation, située au-dessous de l'échantillon.

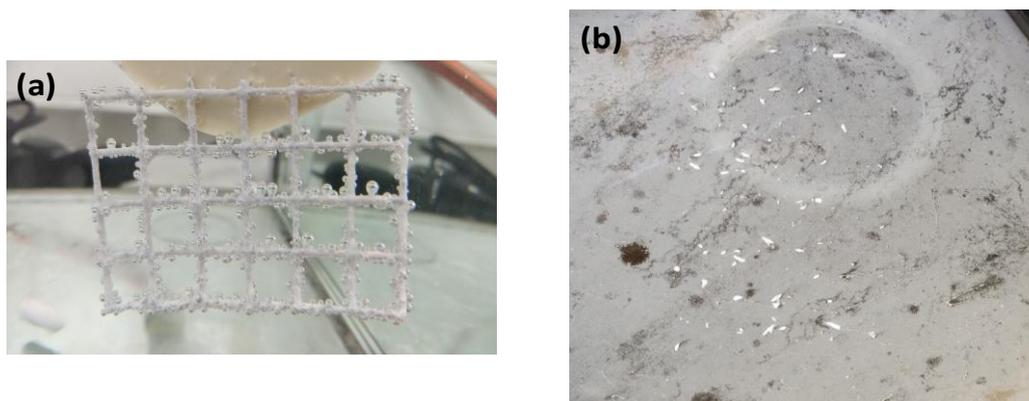
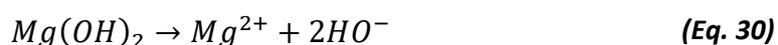


Figure 73. Photographies d'une grille polarisée présentant un bullage important (a) et de fragments de dépôt calcomagnésien tombés au fond de l'aquarium (b).

Il en résulte des échantillons à la surface très hétérogène, présentant à certains endroits peu ou pas de dépôt (Figure 74). Pour l'estimation de la masse de dépôt calcomagnésien formé et le rapport $CaCO_3 / Mg(OH)_2$ au cours de la polarisation, nous n'avons pas pris en compte la quantité de dépôt tombée au fond du bac. En effet, en eau de mer à un pH de 8,2, la partie magnésienne $Mg(OH)_2$ du dépôt tend à se dissoudre tel que :



Cette dissolution entraîne une hausse locale du pH de la solution par les ions hydroxydes au voisinage de ce dépôt, induisant une nouvelle précipitation de carbonates de calcium. Ainsi, la composition de ce dépôt ne reflète pas celle restée sur la grille. Cette masse tombée a été cependant estimée à environ 10 % de la masse totale, avec une erreur relative de l'ordre de 5 %.

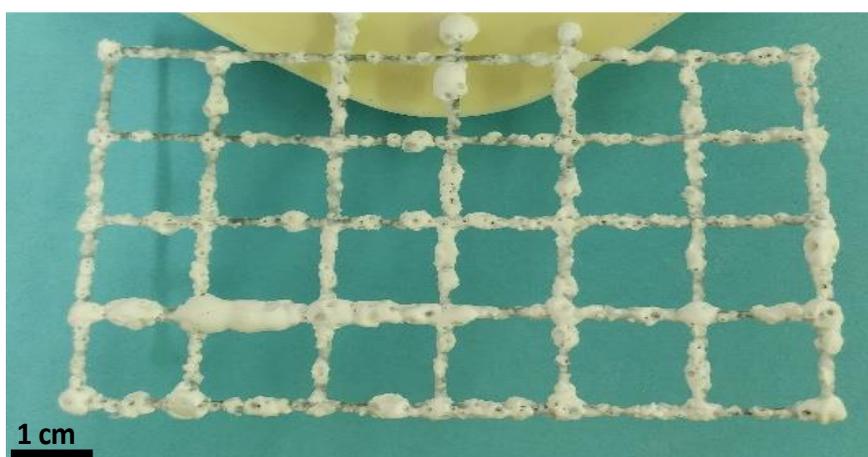


Figure 74. Photographie d'une grille métallique recouverte de dépôt calcomagnésien formé sous $-440 \mu A/cm^2$ pendant 1 semaine.

Pour les essais de 4 semaines, si les effets de bullage et de décollement sont toujours visibles, leurs conséquences sont moins importantes puisque dès lors qu'une certaine quantité de dépôt recouvre la surface de l'électrode métallique, les grosses bulles ne se forment plus, voire très sporadiquement ou ne sont plus visible à l'œil nu. C'est particulièrement vrai pour les densités de courant les plus élevées de -660 et $-880 \mu A.cm^{-2}$ où la réduction de l'eau est favorisée. Ainsi après une dizaine de jours, on n'observe plus que quelques bulles apparaissant irrégulièrement. La Figure 75 représente un morceau de l'échantillon formé à une densité de $-660 \mu A.cm^{-2}$. La surface du dépôt présente quelques aspérités, comme observées sur la figure précédente. La fragilité du dépôt, majoritairement composé de brucite comme nous le verrons par la suite, est facilement identifiable par les morceaux de grilles mises à nue. En effet, la brucite étant beaucoup moins résistante mécaniquement que les différentes formes de carbonate de calcium, celle-ci rend le dépôt calcomagnésien beaucoup plus friable et cassant suite à la découpe, ici à la pince coupante.

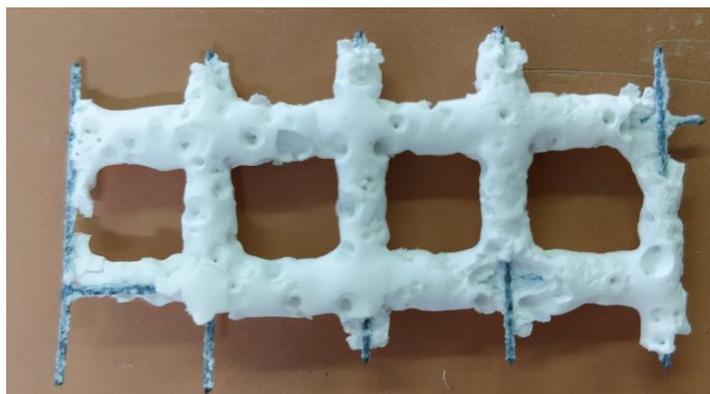


Figure 75. Photographie d'un échantillon de dépôt calcomagnésien formé sur une grille d'acier galvanisé sous $-660 \mu A/cm^2$ pendant 4 semaines.

Cette fragilisation du dépôt dû à un bullage excessif avait notamment été mis en avant par Carré [96] qui avait remarqué un effet similaire pour une densité de courant de $-300 \mu A.cm^{-2}$.

L'ensemble des dépôts formés a été récupéré puis pesé. Les résultats des masses mesurées pour l'ensemble de ces essais sont reportés dans le Tableau 16 ci-dessous. On obtient respectivement des masses de $0,7 g$; $1,2 g$; $1,5 g$ et $2,2 g$ pour nos quatre conglomérats formés sous une polarisation d'une semaine, et des masses de $3,2 g$; $5,8 g$; $6,8 g$ et $10,4 g$ pour la polarisation pendant 4 semaines.

Nous observons que l'augmentation de la densité de courant entraîne une masse finale plus élevée. Ce résultat était prévisible puisque plus la densité de courant est importante, plus le pH interfacial augmente rapidement, ce qui favorise une précipitation plus importante de brucite. Le dépôt calcomagnésien sera alors plus volumineux et plus lourd.

Durée de polarisation	Densité de courant ($-\mu A. cm^{-2}$)	Masse finale (g)	Masse surfacique ($g. cm^{-2}$)	Cinétique de croissance (g/jour)
1 semaine	220	$0,70 \pm 0,04$	0,06	0,10
	440	$1,20 \pm 0,05$	0,10	0,17
	660	$1,5 \pm 0,1$	0,13	0,21
	880	$2,2 \pm 0,1$	0,18	0,31
4 semaines	220	$3,2 \pm 0,2$	0,27	0,11
	440	$5,8 \pm 0,3$	0,49	0,21
	660	$6,8 \pm 0,3$	0,57	0,24
	880	$10,4 \pm 0,5$	0,87	0,37

Tableau 16 Résultats des masses (en g), masses surfaciques (g/cm^2) et de la croissance (g/jour) des dépôts calcomagnésien obtenu selon nos 4 polarisations après 1 et 4 semaines.

On retrouve logiquement des masses bien supérieures pour une durée de 4 semaines qu'après une polarisation durant 1 semaine. Dans le cas de l'échantillon à $-220 \mu A. cm^{-2}$, Zanibellato obtient une masse surfacique de dépôt presque identique, soit $0,25 g. cm^{-2}$ pour une densité de courant de $-200 \mu A. cm^{-2}$ après 30 jours de polarisation [2]. Comme démontré par Carré [96], l'électrode en acier galvanisé n'a pas d'influence sur la prise de masse pour cette densité de courant.

Malgré la perte de matière suite au bullage intensif en début de polarisation, les masses surfaciques de dépôt précipités semblent croître linéairement avec la densité de courant appliquée, comme le montre la Figure 76. De même, le rapport entre les masses surfaciques entre 1 et 4 semaines avoisine les 4,6. Cette valeur n'est pas illogique, puisque le rapport de durée de polarisation est lui de 4, ce qui tend à montrer que la masse surfacique augmente de manière linéaire avec le temps sur cette période. La différence entre ces deux rapports pourrait s'expliquer par la perte de matière sous les effets combinés de l'agitation et du

dégagement de H_2 plus importants pour les essais à 1 semaine, augmentant ainsi le rapport des masses surfaciques de 4 à 4,6.

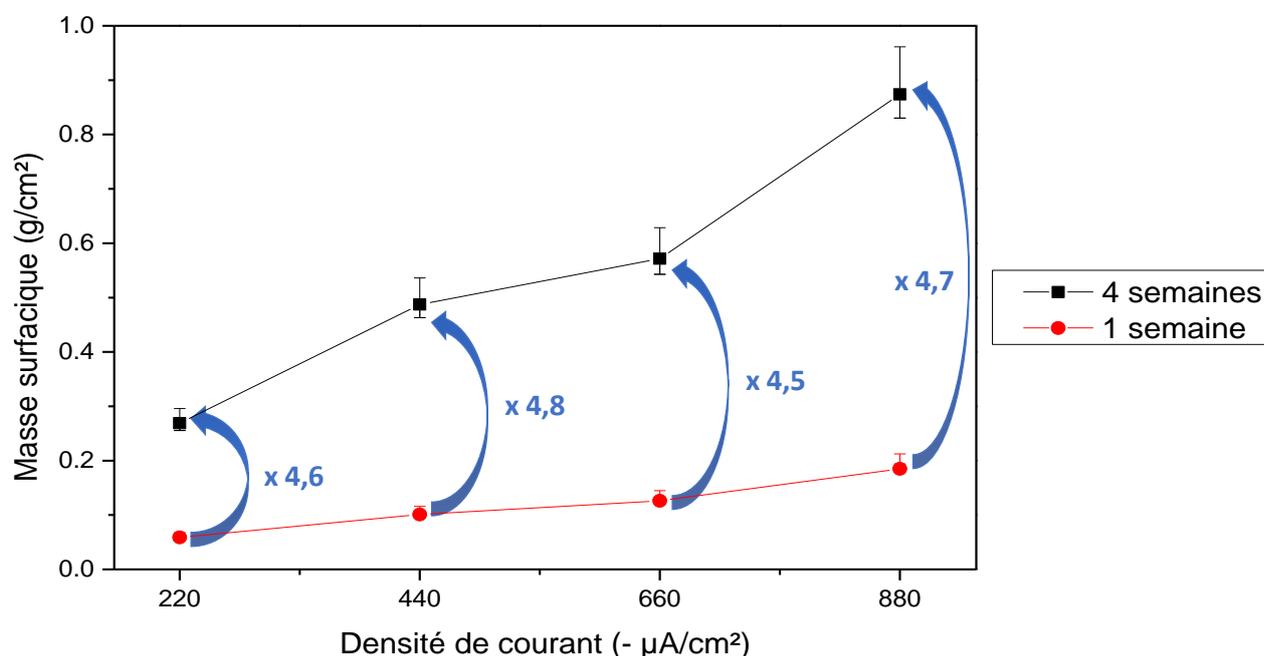


Figure 76. Graphique montrant l'évolution de la masse surfacique (en g/cm²) en fonction de la densité de courant appliquée ($-\mu A/cm^2$), pour des durées de 1 et 4 semaines. Les valeurs bleues représentent le rapport entre les valeurs de densité de courant identiques.

Il reste difficile de comparer nos résultats avec la littérature, tant nos conditions sont particulières. Très peu d'études ont été menées sur des durées aussi longues ; *Neville* a par exemple étudié la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien sous potentiel imposé pendant des périodes de 5 minutes à 3 jours [3]. *Zanibellato* [2] retrouve une croissance linéaire avec le temps de la masse de dépôt jusqu'à 2 mois de polarisation à $-250 \mu A.cm^{-2}$.

1.2 Influence de la densité de courant sur le dépôt

1.2.1 Détermination de la composition

Au vu des très faibles quantités de dépôt calcomagnésien obtenues après une semaine de polarisation, les analyses de composition n'ont pas pu être effectuées par ATG ou DRX. Hormis pour la plus petite densité de courant ($-220 \mu A.cm^{-2}$), nous avons pu quantifier la concentration en calcium et magnésium par ICP-OES en solubilisant le dépôt, puis estimer les proportions massiques de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium ainsi obtenues. Cette méthode n'a néanmoins été utilisée que pour le cas présent puisque plus coûteuse et moins pratique que l'ATG.

La composition des différents échantillons formés à 4 semaines a quant à elle put être déterminée par ATG, représentée sur la Figure 77 suivante. On peut y observer les pics caractéristiques de l'eau (100°C), de l'hydroxyde de magnésium (400°C) et du carbonate de calcium (800°C). Il semblerait que pour ce dernier élément, plus la perte de masse est importante, plus le pic significatif de celle-ci se situe à des températures élevées.

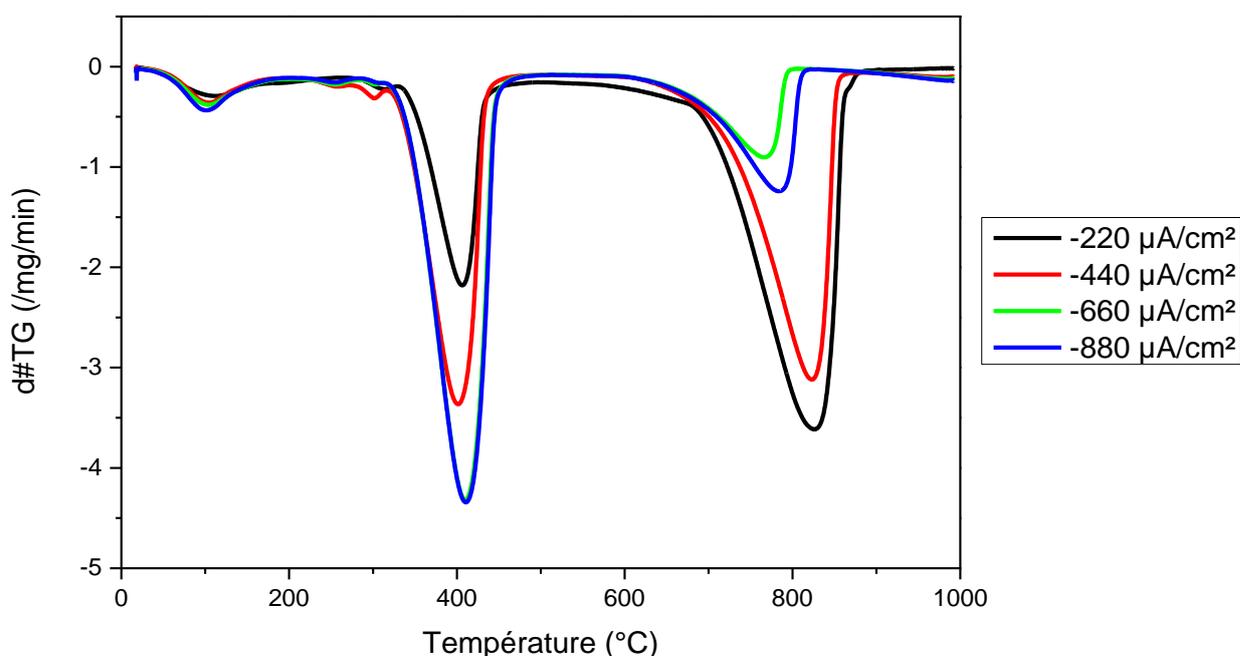


Figure 77. Courbes thermogravimétrique de la dérivée de perte de masse (exprimée en mg/min) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) des dépôts calcomagnésien obtenus après 4 semaines de polarisation.

Les résultats de la composition du dépôt calcomagnésien sont rapportés dans le Tableau 17 suivant. On observe que pour une durée de polarisation d'une semaine et pour une densité de courant de $-440 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, le rapport $\text{CaCO}_3 / \text{Mg}(\text{OH})_2$ est d'environ 0,6. Il est ensuite divisé par 2 pour les densités de courant les plus élevées de -660 et $-880 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, passant à 0,3.

Il est intéressant de relever que bien que les concentrations en CaCO_3 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ soient considérablement identiques pour -660 et $-880 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, la masse finale des dépôts calcomagnésien formés diffère de plus de 68 %, soit respectivement 1,5 et 2,2 g (§ 1.1).

Concernant la composition des échantillons obtenus après 4 semaines, le rapport $\text{CaCO}_3 / \text{Mg}(\text{OH})_2$ est de 3 pour la densité de courant la plus faible ($-220 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Carré [96] obtient le même résultat pour une densité de courant de $-150 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, soit légèrement plus faible celle appliquée ici. Le rapport $\text{CaCO}_3 / \text{Mg}(\text{OH})_2$ augmente à 1 pour la densité de

courant de $-440 \mu A.cm^{-2}$, alors qu'il reste égal à 0,3 pour les deux densités de courant les plus élevées par rapport aux rapports obtenus à 1 semaine.

La composition du dépôt semble être quasi identique pour les densités de courant de -660 et $-880 \mu A.cm^{-2}$ à 1 et 4 semaines. Selon nos conditions, il semblerait que la densité de courant de $-660 \mu A.cm^{-2}$ corresponde à la valeur pour laquelle la composition du dépôt ne varie plus ou peu. Cela resterait à vérifier pour des densités de courant supérieures à $-1000 \mu A.cm^{-2}$.

Durée de polarisation	Densité de courant ($-\mu A.cm^{-2}$)	Concentration massique $CaCO_3$ (%)	Concentration massique $Mg(OH)_2$ (%)
1 semaine	220	-	-
	440	38	62
	660	24	76
	880	28	72
4 semaines	220	75	25
	440	47	53
	660	18	82
	880	23	77

Tableau 17. Concentration exprimées en % du carbonate de calcium $CaCO_3$ et de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ des différents dépôts calcomagnésien formés.

Bien que la méthode d'analyse de la composition soit différente (ICP pour les résultats d'une semaine, ATG pour ceux de 4 semaines), une comparaison succincte permet d'observer que le dépôt calcomagnésien varie peu (de quelques unités de pourcentage), en fonction de la durée de polarisation (Figure 78). Les pertes de matière résultantes du dégagement d'hydrogène pourraient expliquer ces variations. Pour la densité de courant de $-440 \mu A.cm^{-2}$, on retrouve un dépôt composé à environ 45 % de carbonate de calcium (aragonite + calcite) et à 55 % en brucite. Les compositions des échantillons formés à -660 et $-880 \mu A.cm^{-2}$ sont relativement similaires, à savoir environ 25 % en $CaCO_3$ et 75 % en $Mg(OH)_2$ après une semaine, et 20 % de $CaCO_3$ pour 80 % de $Mg(OH)_2$ après 4 semaines.

En revanche, le dépôt formé à $-220 \mu A. cm^{-2}$ est composé de 75 % en $CaCO_3$ et 25 % en $Mg(OH)_2$ après 4 semaines de polarisation.

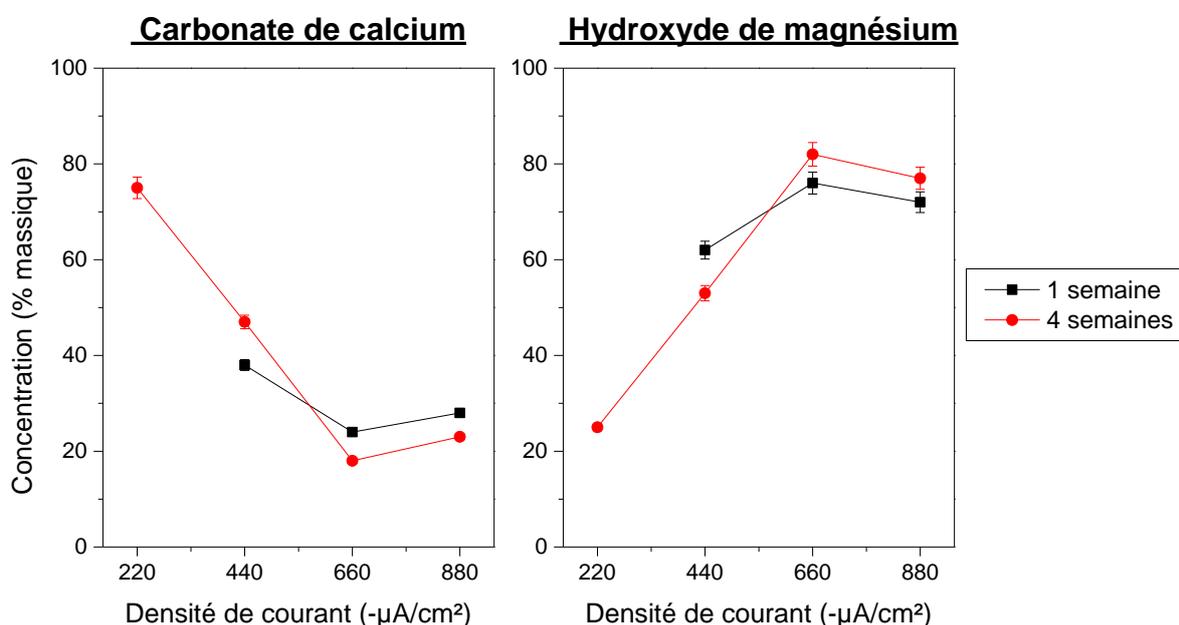


Figure 78. Evolution de la concentration en calcium et en magnésium des dépôts calcomagnésien formés en fonction de la densité de courant appliquée sur des durées de 1 et 4 semaines.

Ainsi, la proportion d'hydroxyde de magnésium augmente avec la densité de courant comme déjà observé dans la littérature. Cependant, on retrouve une proportion en carbonate de calcium très importante pour des densités de courant aussi forte. En effet *Zanibellato* [2] retrouve des valeurs de 35 % de $CaCO_3$ pour 65 % de $Mg(OH)_2$ à $-300 \mu A. cm^{-2}$ sur acier, ce qui correspondrait dans notre cas à une densité de courant comprise entre -440 et $-660 \mu A. cm^{-2}$. Il semble donc que la proportion de $CaCO_3$ soit favorisée lorsque le dépôt calcomagnésien se forme sur acier galvanisé, confirmant les résultats obtenus par *Carré* [96]. Elle obtient une concentration de 51 % de $CaCO_3$ pour 49 % de $Mg(OH)_2$ pour une densité de courant de $-300 \mu A. cm^{-2}$ identique à celle de *Zanibellato* [96].

1.2.2 Identification des phases cristallines

Une identification des différentes phases cristallines a été effectuée par DRX sur les échantillons formés après 4 semaines (hormis celui polarisé à $-220 \mu A. cm^{-2}$ dû au manque de matière). L'analyse des diffractogrammes présentée Figure 79 ci-dessous montre que les dépôts calcomagnésien obtenus pour les 3 densités de courant sont composés de $Mg(OH)_2$ (la brucite) et de $CaCO_3$ sous forme d'aragonite. Aucune trace de calcite n'a pu être identifiée

alors que *Zanibellato* [2] sur acier carbone et *Carré* [96] sur acier galvanisé en retrouvaient quelques pourcents. L'intensité de la polarisation pourrait être responsable de la présence de calcite dans le dépôt. En effet, les densités de courant utilisées ici sont nettement supérieures à celles utilisées par *Zanibellato* et *Carré*, qui étaient plutôt de l'ordre de $-100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. De plus, les intensités relatives entre les pics de diffraction de la brucite par rapport à l'aragonite n'évolue pas avec la polarisation, ne reflétant donc pas la variation du rapport $\text{CaCO}_3 / \text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenu par ATG.

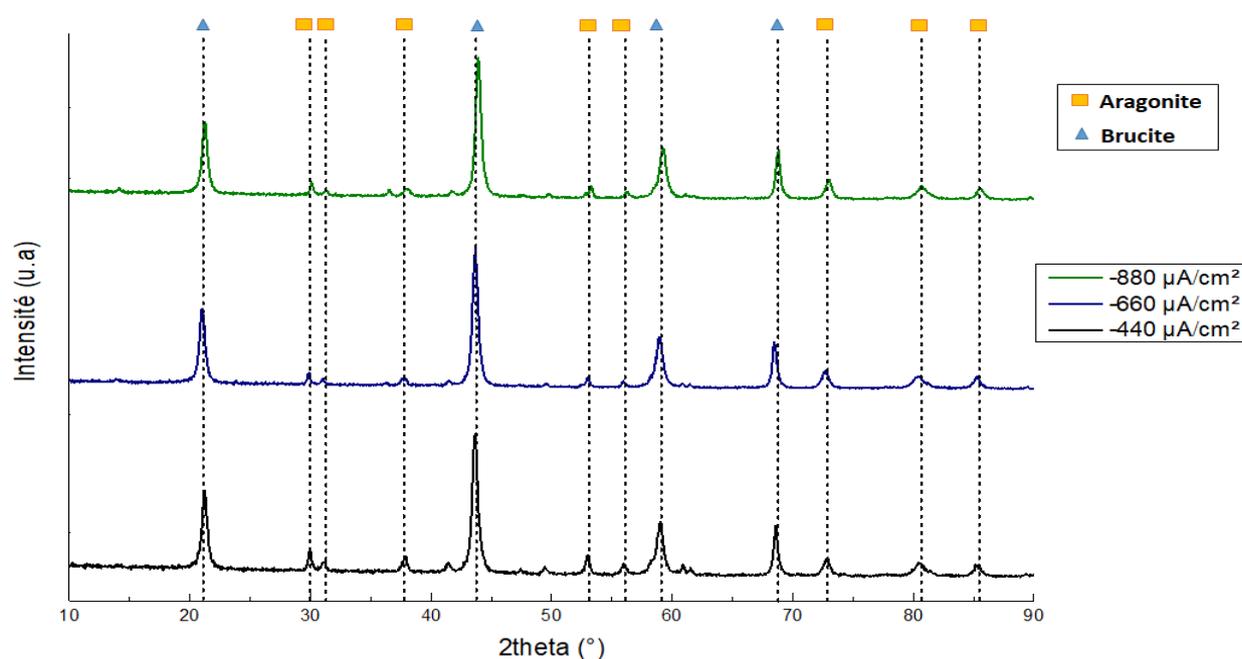


Figure 79. Diffractogrammes DRX des dépôts calcomagnésien formés à -440 , -660 et $-880 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 4 semaines en eau de mer naturelle.

L'ensemble de ces données seront utilisées à titre comparatif en tant que valeurs contrôles, en analogie des échantillons qui auront été formés en présence de scories, comme nous allons le voir par la suite.

II. Impact du granulat : comparaison de conglomerats formés en présence de scories et de sable

Nous avons vu dans le Chapitre I que le procédé Géocorail® utilisait le principe de précipitation du dépôt calcomagnésien en présence de sédiments, et plus particulièrement de sable. Ce procédé a été étudié par *Zanibellato* [2], dans des conditions environnementales différentes des nôtres (substrat, température, composition de l'eau de mer notamment). Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de la nature des granulats employés dans ce procédé

sur la formation du dépôt calcomagnésien. Les matériaux finaux obtenus, appelés par la suite conglomérats, sont ensuite comparés entre eux.

Les granulats seront soit des scories, soit du sable de construction. Nous nous sommes tournés vers ce choix pour observer la compatibilité des scories avec le dépôt calcomagnésien. Le sable a quant à lui été choisi afin de simuler le procédé que Géocorail® exploite actuellement, et ce afin de comparer nos deux types de granulats.

Les paramètres électrochimiques sont identiques à ceux utilisés dans la partie I précédente, à la différence que l'électrode de travail est cette fois-ci enfouie dans une poche de scories ou de sable perméable à l'eau de mer. Les durées de polarisation sont de 4 et 12 semaines.

II.1 Caractérisation du sable utilisé

Une caractérisation succincte du sable de construction utilisé pour simuler le procédé Géocorail™ est décrite ci-après. Ce sable a été récupéré auprès de l'entreprise des « Sables de Nouméa », lequel correspond à un sable local de rivière.

L'image ci-dessous représente la distribution granulométrique du sable (bleu), comparée avec celle des scories (noir) (voir chapitre III). Le diamètre médian du sable D_{50} est de $0,75 \text{ mm}$ contre $1,1 \text{ mm}$ pour les scories. Le D_{10} du sable est quant à lui d'environ $0,3 \text{ mm}$ et le D_{90} équivaut à environ $1,65 \text{ mm}$. Pour rappel, le D_{10} et le D_{90} des scories sont respectivement de $0,4 \text{ mm}$ et $2,5 \text{ mm}$. Le sable présente donc une granulométrie plus fine que celle des scories. Il sera intéressant d'observer l'influence de cette distribution granulométrique sur la formation du conglomérat.

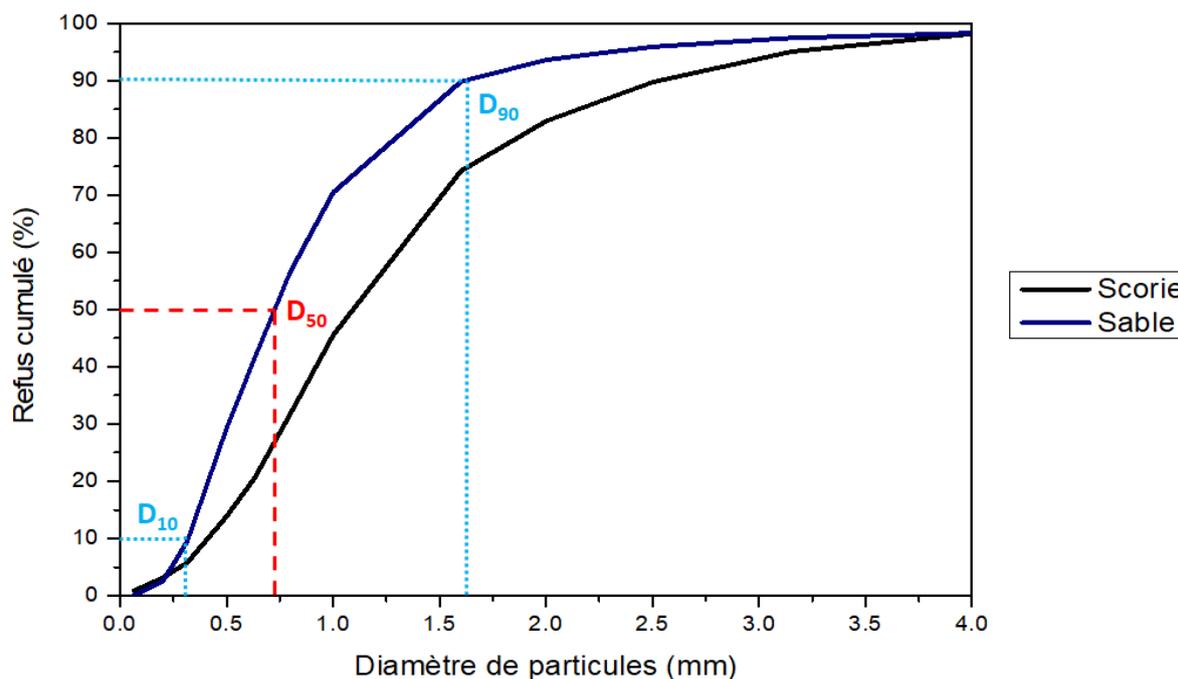


Figure 80. Distribution granulométrique du sable et de la scorie.

La composition de ce sable, déterminée par ICP suivant le même processus de fusion au lithium que pour les scories, est présentée dans le Tableau 18 suivant.

Elément	Al	Ca	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Ni	Si	Zn
Concentration Scorie ($mg.g^{-1}$)	18	10	LD	10	103	213	5	2	1	353	1
Concentration Sable ($mg.g^{-1}$)	9	4	LD	7	132	197	1	1	4	244	LD

Tableau 18. Concentration des éléments communs présents dans la scorie et le sable, déterminée par ICP-OES après fusion au lithium, et exprimée en mg/g.

La comparaison des concentrations en éléments avec celles obtenues pour les scories montre que les deux types de granulats sont relativement similaires. On retrouve ainsi, pour le sable, les trois éléments majoritaires associés à la scorie, à savoir le silicium à $244 mg.g^{-1}$, le magnésium à $197 mg.g^{-1}$ et le fer à $132 mg.g^{-1}$. Le reste des éléments quantifiés présentent le même ordre de grandeur que pour la scorie, à savoir des concentrations inférieures à une dizaine de $mg.g^{-1}$. Notons que seul le fer et le nickel sont présents en

quantité massique plus élevées dans le sable que dans la scorie, soit 22 % et 0,6 % contre 14 % et 0,1 %.

La Figure 81 ci-dessous correspond au diffractogramme du sable. Sur ce dernier, on retrouve la fayalite et la forstérite, caractéristique des pôles ferreux (Fe_2SiO_4) et magnésien (Mg_2SiO_4) de l'olivine, déjà observé dans le chapitre III. De plus, nous constatons des réponses correspondant à de l'antigorite et de la goethite, qui sont des éléments présents dans les roches calédoniennes [4].

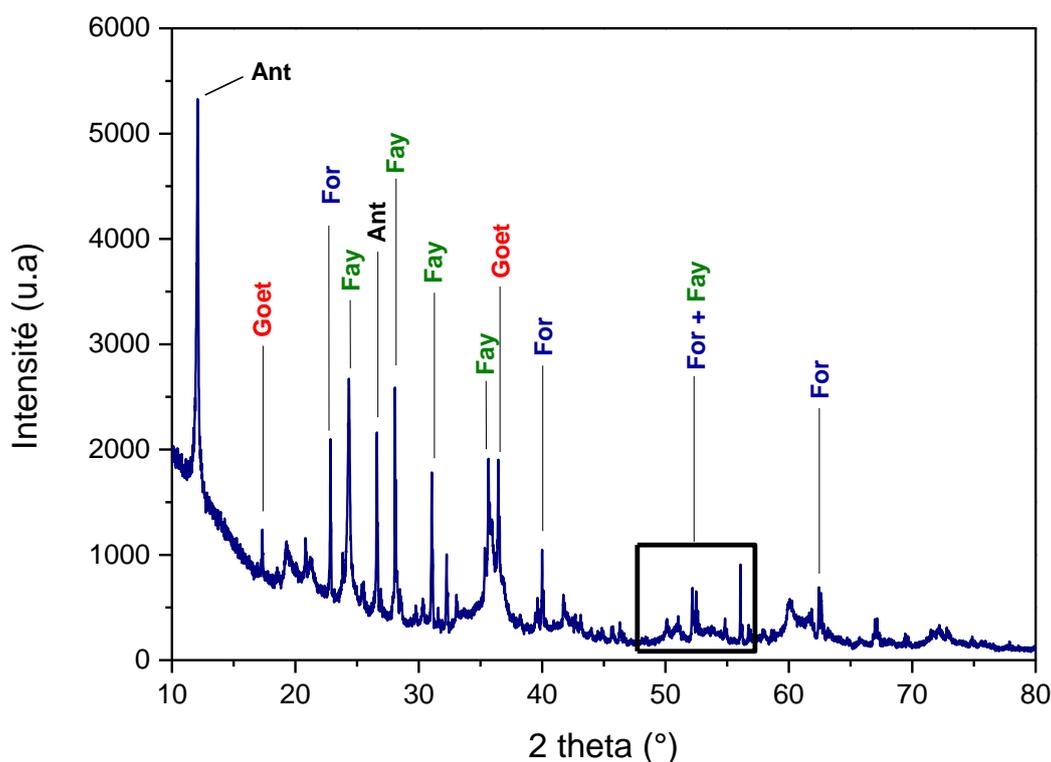


Figure 81. Diffractogramme du sable broyé. Les phases identifiées sont représentées par : For (Forsterite) ; Fay (Fayalite) ; Ant (Antigorite) et Goet (Goethite).

L'ATG du sable est très différente de celle obtenue pour la scorie. Cette dernière étant le résultat d'une fonte de minerai à plus de 1600°C, elle ne présente presque aucune réponse en ATG jusqu'à 1000°C, signe de sa stabilité thermique. Dans le cas du sable, nous observons 4 pertes de masses, dont 3 bien distinctes, identifiées par les encadrés colorés (Figure 82).

La première (1) se produit autour de 100°C, ce qui correspond à la perte de masse de l'eau libre présente dans les porosités internes du sable. La deuxième (2) se produit autour de 300°C, et semble correspondre à la température de décomposition de la goethite en hématite (Eq. 31) tel que :



La goethite est en effet un élément présent dans les roches de Nouvelle-Calédonie [4], dont la décomposition en hématite s'effectue à pression ambiante à 300°C [5] [6].

Enfin la 3 et la 4^{ème} perte de masse se superpose entre 600 et 700°C. Il est ici plus difficile de mettre en avant quels éléments se décomposent, mais nous pouvons émettre l'hypothèse que l'antigorite correspond à l'une de ces pertes de masses. Nous avons effectivement observé sur l'analyse par diffraction de Rayons-X, que le sable semblait contenir une portion de serpentine, sous sa forme antigorite. *Caillère* a déjà mis en évidence que la déshydroxylation de l'antigorite s'effectue aux alentours des 600°C [4]. Beaucoup plus récemment, *Pérez-Rodriguez et Al.* [7] ont montré que l'antigorite se transformait en forstérite à partir de 600°C. *Clément* [8] propose la réaction (Eq. 32) de décomposition suivante :

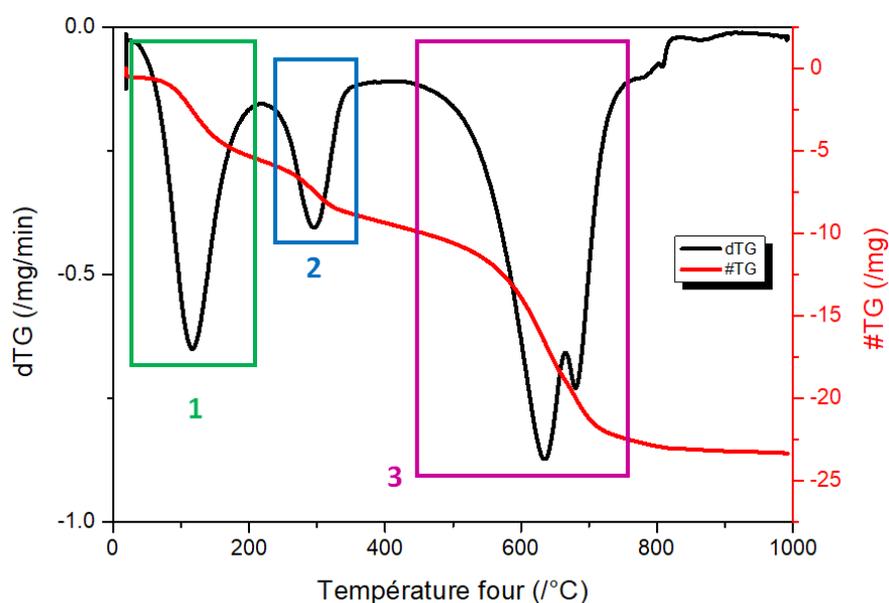
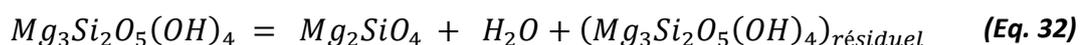


Figure 82. Courbes thermogravimétriques du sable étudié. La perte de masse, exprimée en mg, est représenté par la courbe rouge, tandis que sa dérivée (exprimée en mg/min) par rapport au temps est représentée en noir.

Bien que le fournisseur du sable n'ait pas pu nous indiquer ni sa provenance, ni sa composition, nous émettons l'hypothèse qu'il correspond aux roches desquelles est extrait le ferronickel par la société SLN. En effet, le processus d'extraction du ferronickel permet l'obtention d'un matériau constitué à 75 % de fer et 25 % de nickel, entraînant

l'appauvrissement en ces éléments de la roche initiale (ce qui correspond aux résultats de l'analyse chimique obtenue par ICP précédemment). L'ensemble des éléments restant après extraction du ferronickel correspondent aux éléments constituant les scories, produites en fin de processus. Enfin, la transformation d'antigorite en forstérite pourrait justifier notre hypothèse.

Partant de ce postulat, il est très intéressant d'observer l'interaction qu'auront chacun de ces granulats lors de la formation du dépôt calcomagnésien.

II.2 Effets sur la masse de conglomérat

Les essais de formation du conglomérat ont été suivi manuellement, avec le relevé du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode ECS. Le suivi n'est pas présenté ici, mais les potentiels des électrodes se stabilisent typiquement après quelques jours, avec un potentiel compris entre $-1,6$ et $-1,7 V_{ECS}$. Ces valeurs sont légèrement plus cathodiques que celles obtenues sans scorie ($-1,55$ et $-1,65 V_{ECS}$ – voir § I) à cause de la présence de la scorie ou du sable, ce qui pourrait réduire la surface active sur laquelle se produisent les réactions cathodiques.

Les conglomérats obtenus lors de ces essais de polarisation sont présentés Figure 83. Nous pouvons observer que les conglomérats formés avec de la scorie après 4 semaines (a) et 12 semaines (b), sont plus volumineux et plus densément remplis que ceux formés en présence de sable (c) et (d). Ces derniers présentent une répartition de matière très hétérogène, avec de nombreuses mailles vacantes, et des surépaisseurs prononcées à certains endroits. Pour l'échantillon obtenu après 4 semaines de polarisation, le conglomérat se concentre sur la moitié droite de l'électrode (Figure 83 (c)), tandis que dans le cas de la polarisation à 12 semaines, le conglomérat semble plutôt favoriser la moitié inférieure et la première rangée supérieure (Figure 83 (d)). Ces observations ont été faites sur l'ensemble des densités de courant, bien qu'une seule ne soit présentée ici.

Les conditions étant identiques (distance et géométrie entre la cathode et l'anode) pour l'ensemble des essais, cette différence de distribution du précipité observée pourrait être lié à la fois à un remplissage légèrement différent des poches contenant le sable et la grille, et une granulométrie différente conduisant à une variation de porosité. Ce n'est

vraisemblablement pas un effet de ligne de champ entre anode et cathode, celles-ci étant dans deux cellules séparées.

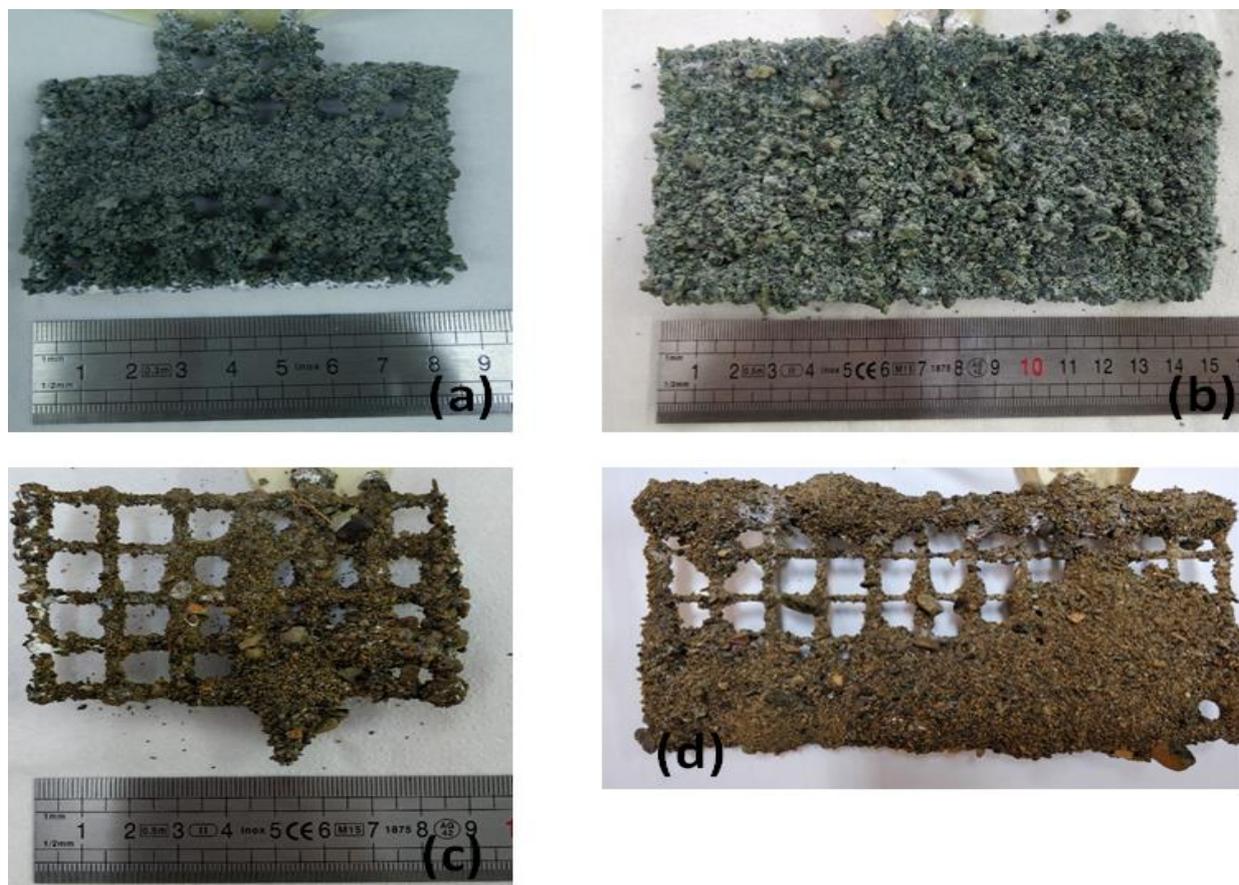


Figure 83. Photographie de conglomerats obtenus après polarisation en présence de scories à 4 semaines (a) et 12 semaines (b), et en présence de sable à 4 semaines (c) et 12 semaines (d) pour une densité de courant de $-660 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

A partir de cette observation visuelle, nous pouvons nous attendre à ce que les masses finales soient bien différentes pour le sable et la scorie. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 19, et l'évolution de la masse surfacique a été tracé en fonction de la densité de courant appliquée (Figure 84).

Durée de polarisation	Densité de courant ($-\mu A. cm^{-2}$)	Masse finale (g)	Masse surfacique ($g. cm^{-2}$)
Sable 4 semaines	220	26,3	2,21
	440	35,2	2,96
	660	37,6	3,16
	880	44,3	3,72
Scorie 4 semaines	220	31,0	2,60
	440	64,0	5,38
	660	87,8	7,38
	880	109,7	9,21
Sable 12 semaines	220	57,7	4,85
	440	68,1	5,72
	660	165,4	13,90
	880	204,8	17,20
Scorie 12 semaines	220	193,0	16,21
	440	236,1	19,84
	660	271	22,77
	880	313	26,30

Tableau 19. Résultat des masses finales (g) et masses surfaciques (g/cm^2) des conglo­mé­rats obtenus en présence de sable et de scories pour des durées de polarisation de 4 et 12 semaines.

De manière générale, pour une densité de courant et une durée données, la masse finale de conglo­mé­rat formé en présence de scorie sera toujours nettement supérieure à celle du conglo­mé­rat formé en présence de sable. Après 4 semaines, si la masse d'agglomé­rat reste presque identique à faible polarisation (26,3 g de conglo­mé­rat dépôt/sable contre 31,0 g de conglo­mé­rat dépôt/scorie), on observe une nette augmentation de la masse d'agglomé­rat en présence de scorie pour les plus fortes densités de courant (Figure 84). Par contre, après 12 semaines de polarisation, le rapport des masses surfaciques entre scorie et sable devient très marqué. Il est compris entre 3 et 4 quel que soit la polarisation (Figure 84).

On observe également que la croissance linéaire de la masse surfacique avec la densité de courant appliquée observée en l'absence de sédiments (§ I.1) reste valable en présence de sédiment.

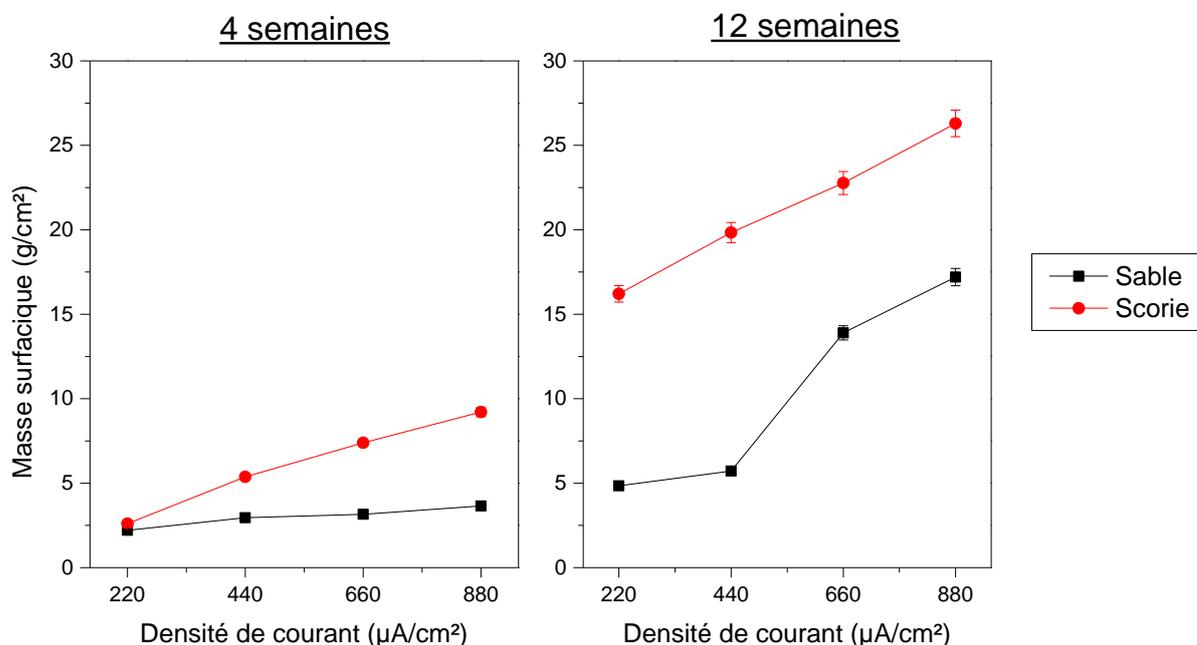


Figure 84. Evolution de la masse surfacique (g/cm²) des conglo­mé­rats formés à 4 et 12 semaines en présence de sable et scories en fonction de la densité de courant appliquée (µA/cm²).

II.3 Effets sur la composition des conglo­mé­rats dépôt/sable

Il semble être assez délicat de discuter de la composition du conglo­mé­rat formé en présence de sable. En effet, l'analyse ATG du sable (Figure 82) montre qu'au minimum 3 réactions de décomposition se produisent sur le sable seul, ce qui complique le traitement des ATG des conglo­mé­rats sable/dépôt calcomagnésien. Comme le montre la Figure 85, l'ATG d'un conglo­mé­rat (ici formé à $-660 \mu A \cdot cm^{-2}$ pendant 12 semaines) est très similaire à celle du sable seul. On observe dans les deux cas une perte de masse liée à l'eau libre à 100°C. Seul le pic situé à 400°C pour le conglo­mé­rat, caractéristique de la déshydratation de la brucite en MgO , confirme la présence de brucite au sein de l'agglomérat. Par contre, la perte de masse observée entre 600 et 700°C pourrait correspondre à la fois à la transformation de l'antigorite, et à la transformation de aCO_3 du dépôt en CaO . Il ne nous est donc pas possible de confirmer la présence de $CaCO_3$ au sein du dépôt.

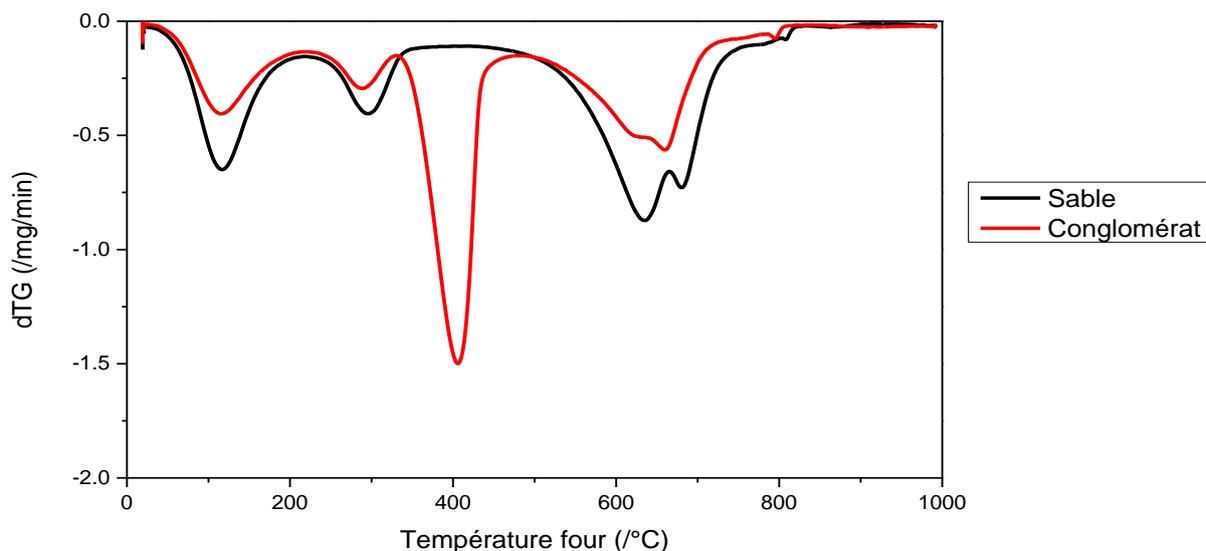


Figure 85. Comparaison de la dérivée de perte de masse (en mg/min) en fonction de la température pour le sable et un conglomérat dépôt/sable formé à $-660 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 12 semaines, déterminé par ATG.

A contrario, la scorie est inerte et ne fournit aucune réponse en ATG, ce qui permet la détermination de la composition du dépôt calcomagnésien au sein du conglomérat. A titre d'exemple, la courbe thermogravimétrique d'un agglomérat dépôt/scorie après 12 semaines de polarisation à $-660 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, comparé à la courbe thermogravimétrique de la scorie seule est présenté Figure 86 ci-dessous. Les résultats de ses mesures seront discutés plus loin. On observe ainsi clairement que le ciment calcomagnésien liant les grains de scorie est ici composé de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de CaCO_3 .

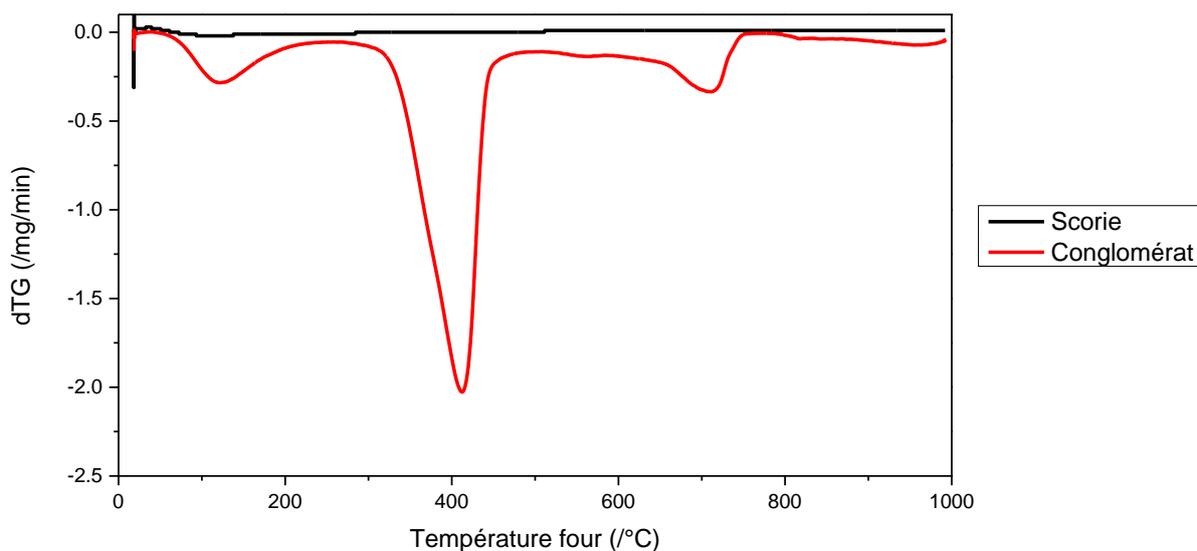


Figure 86. Comparaison de la dérivée de perte de masse (en mg/min) en fonction de la température pour la scorie et un conglomérat dépôt/scorie formé à $-660 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 12 semaines, déterminé par ATG.

L'intérêt de l'utilisation de la scorie par rapport au sable de rivière pour analyser la composition du ciment calcomagnésien est alors pertinent, et sera l'objet de la partie suivante.

III. Paramètres influençant la formation du conglomérat dépôt calcomagnésien / scories

III.1 Influence de la granulométrie

Dans le point II précédent, nous avons observé que la granulométrie semblait être un facteur important dans la prise de masse du conglomérat. Nous avons donc décidé d'étudier le rôle de la distribution de taille des scories placées au contact de l'électrodes de travail. En effet, comme le montre le Tableau 20, la porosité granulaire diffère d'une granulométrie à l'autre :

Diamètre de particules (mm)	Porosité granulaire (%)
2,5	47,8
2	45,8
1,6	43,5
1	39,2
0,63	38,7
Mélange aléatoire	45,0

Tableau 20. Valeur moyenne de la porosité granulaire en fonction du diamètre de particules, exprimée en %.

Pour cela, la scorie a été tamisée et séparée en quatre fractions granulométriques différentes : $A = 0,63 - 1 \text{ mm}$; $B = 1 - 1,6 \text{ mm}$; $C = 1,6 - 2 \text{ mm}$; $D = 2 - 2,5 \text{ mm}$. Une cinquième fraction, appelé aléatoire, a été utilisée et correspond à un mélange de scories non tamisées.

Ces cinq tas ont ensuite été employés dans des petits contenants en moustiquaire (comme précisé dans le Chapitre II) dans lesquels les électrodes de travail sont immergées. Les grilles ont alors été polarisées durant 1 à 4 semaines aux densités de courant précédemment utilisées (-220 , -440 , -660 et $-880 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les masses finales de conglomérat en fonction de la densité de courant pour les 5 classes granulométriques après 1 et 4 semaines sont présentées Figure 87.

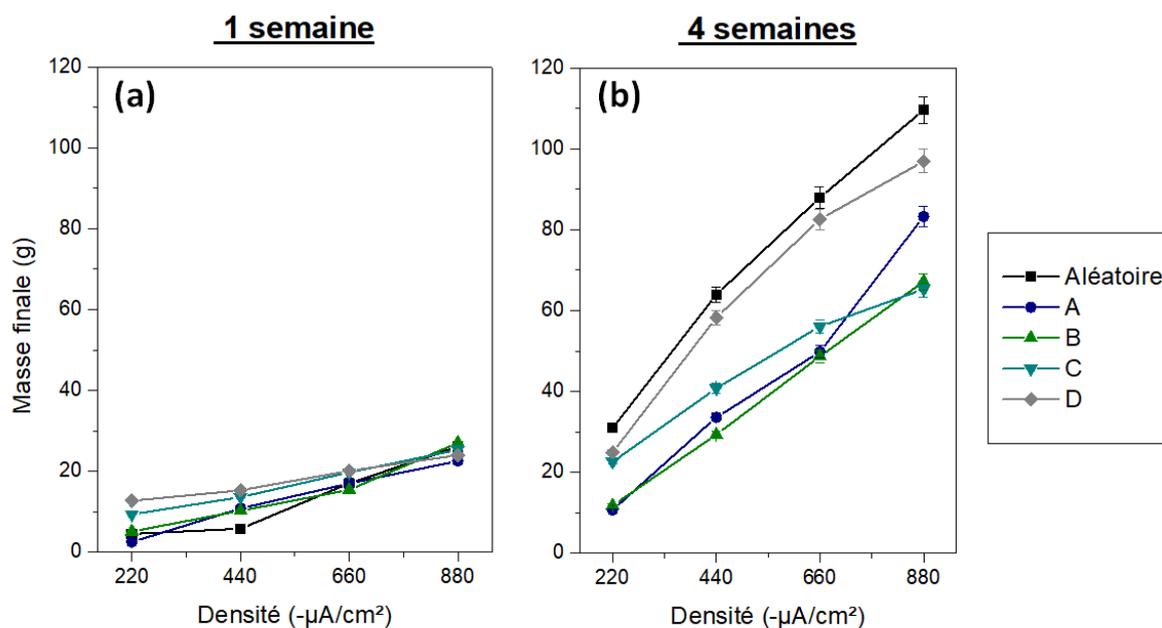


Figure 87. Evolution de la masse finale des conglomérats formés à 1 et 4 semaines en fonction de la densité de courant appliquée et de la classe granulométrique choisie.

On observe qu'après 1 semaine de polarisation (Figure 87 (a)), la granulométrie a un effet sur la masse du conglomérat formé aux plus faibles densités de courant. En effet, aux densités de courant -220 et $-440 \mu A \cdot cm^{-2}$, la masse varie du simple au double entre les tas A, B et aléatoire (environ $5 g$) et les tas C et D (plus de $10 g$). Cette disparité s'atténue au fur et à mesure que la densité de courant augmente, pour tendre vers une masse finale avoisinant les $25 g$ pour l'ensemble des fractions granulométriques employées. L'écart observé pour de faibles densités de courants imposés s'explique par le peu de dépôt calcomagnésien formé, limitant l'amalgame des grains de scorie. Ceux de diamètre élevé étant plus volumineux (cas des fraction C et D), ils sont donc plus lourds et influencent fortement la masse finale. A contrario, pour des polarisations plus importantes, la quantité de dépôt calcomagnésien est alors plus importante, piégeant une plus grande quantité de scories. L'effet de la taille des grains de scorie est alors réduit.

Pour les conglomérats formés après 4 semaines de polarisation (Figure 87 (b)), les masses finales sont beaucoup plus disparates que leurs homologues d'une semaine. On retrouve ainsi des masses plus élevées pour la fraction dite aléatoire et la fraction D, cela pour l'ensemble des densités de courant. Les fractions granulométriques les plus faibles A et B présentent quant à elles les mêmes masses finales, hormis pour la densité de courant à $-880 \mu A \cdot cm^{-2}$, où la fraction A possède une masse finale plus élevée de $20 g$. Enfin, la masse finale de

conglomérat de la fraction intermédiaire C se situe pour les plus faibles densités de courant aux environs de la fraction D, pour tendre vers les valeurs des fractions A et B aux fortes densités de courant.

Contrairement à une polarisation de 1 semaine où l'augmentation de la densité de courant diminue l'écart entre les masses finales des différentes fractions granulométriques, cela ne semble pas être le cas pour 4 semaines, bien au contraire. La masse pour la fraction aléatoire à $-880 \mu A \cdot cm^{-2}$ étant de 110 g, contre 67 et 65 g pour les fractions B et C à cette même densité de courant.

L'image ci-dessous (Figure 88) permet de comparer les épaisseurs des agglomérats obtenus pour les tas B et D à $-880 \mu A \cdot cm^{-2}$. On mesure une épaisseur d'environ 10 mm dans le cas de la fraction B, contre environ 19 mm pour le tas D, ce qui justifie l'importante différence de masse.

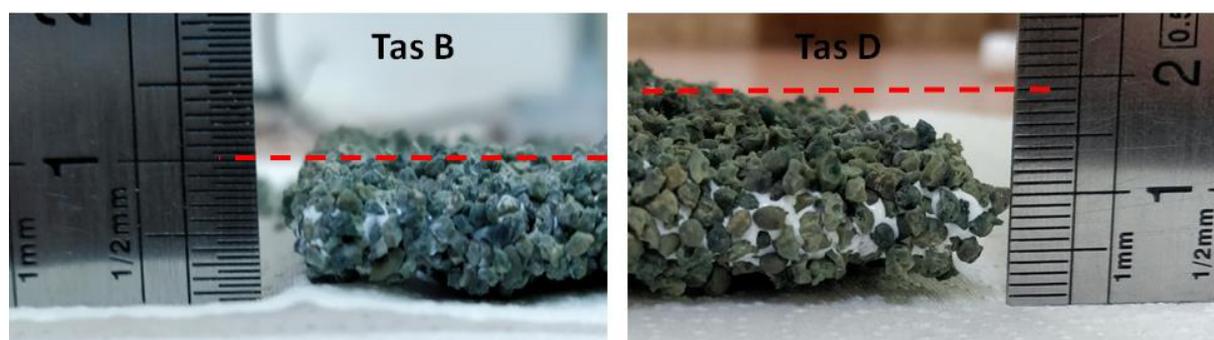


Figure 88. Photographies de l'épaisseur des conglomérats formés sous $-880 \mu A/cm^2$ pendant 4 semaines pour les fractions granulométriques B et D.

En terme de composition, seuls les conglomérats formés à 4 semaines ont subi une analyse thermogravimétrique afin de quantifier la teneur des phases du dépôt calcomagnésien. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21. Ainsi, on confirme que même au sein d'une structure granulaire, plus la densité de courant cathodique est forte, plus la proportion de $CaCO_3$ formé est faible. Par contre, il ressort de ces analyses que le dépôt calcomagnésien semble légèrement moins riche en $CaCO_3$ pour la granulométrie A (la plus fine) et la granulométrie aléatoire, quelque soit la densité de courant appliquée. De plus, la proportion de $CaCO_3$ est bien plus faible, quelque soit la scorie utilisée que pour un dépôt calcomagnésien seul (voir Tableau 17). Pour un dépôt seul, on obtient de 75 % pour $-220 \mu A \cdot cm^{-2}$ à 23 % pour $-880 \mu A \cdot cm^{-2}$ de $CaCO_3$, soit de 2,5 à 3 fois plus qu'avec le

squelette granulaire. Ce résultat illustre bien l'effet du confinement et d'un pH interne bien plus élevée au sein de la scorie favorisant la précipitation de la brucite au détriment du $CaCO_3$. Par contre, la masse totale de dépôt va fortement dépendre de la granulométrie de la scorie.

Granulométrie	Densité de courant ($-\mu A.cm^{-2}$)	Concentration massique $CaCO_3$ (%)	Concentration massique $Mg(OH)_2$ (%)
Aléatoire	220	18	82
	440	15	85
	660	10	90
	880	8	92
A (0,63 – 1 mm)	220	20	80
	440	20	80
	660	8	92
	880	11	89
B (1 – 1,6 mm)	220	24	76
	440	18	82
	660	11	89
	880	14	86
C (1,6 – 2 mm)	220	29	71
	440	22	78
	660	20	80
	880	15	85
D (2 – 2,5 mm)	220	25	75
	440	28	72
	660	16	84
	880	12	88

Tableau 21. Concentrations exprimées en % du carbonate de calcium $CaCO_3$ et de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ au sein des conglomérats formés sous 4 semaines de polarisation selon les différentes fractions granulométriques.

Pour une même densité de courant, on observe ainsi une différence de quelques pourcents pour la concentration en $CaCO_3$ mais une très grande variabilité de la masse du conglomérat. Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'arrangement inter granulaire de la fraction aléatoire privilégie une prise en masse plus élevée, avec de gros grains favorisant une masse importante, et des plus petits grains intercalés entre les gros grains permettant de combler plus rapidement cet espace inter granulaire. La quantité de dépôt calcomagnésien peut alors emprisonner une plus grande quantité de grains de scorie. L'agglomérat sera ainsi plus lourd mais pas forcément plus épais.

Si l'on regarde la compacité granulaire des fractions A, D et aléatoire, nous obtenons respectivement 0,613 ; 0,522 et 0,550. Une valeur élevée indique que l'espace inter granulaire est plus faible, ce qui semblerait être plus rapidement comblée par du dépôt calcomagnésien dans notre cas. Or, ce n'est pas ce que nous observons puisqu'en dehors de la masse, l'épaisseur n'est pas plus élevée dans le cas des fractions granulométriques les plus faibles.

Il est possible que le milieu confiné de ces fractions représente, au contraire, un frein pour le développement en croissance du dépôt calcomagnésien, comme le montre le schéma suivant (Figure 89). Sur ce dernier, nous pouvons voir l'augmentation de la compacité granulaire selon les fractions D – Aléatoire – A, pour un même volume de conglomérat.

Sur la fraction A, la proximité des grains entre eux réduit la quantité de dépôt à former pour remplir ce volume, mais pourtant, cette proximité pourrait limiter la croissance du dépôt du fait d'un renouvellement en eau difficile et donc limitant l'apport en cations Ca^{2+} et Mg^{2+} . En effet, le courant de polarisation cathodique étant constant, si le volume disponible pour la réduction de l'eau sur la grille est réduit du fait d'une porosité plus faible (remplie par le dépôt calcomagnésien), la production de H_2 augmente, tout comme le pH interne qui peut atteindre des valeurs très élevées (> 10). La conséquence est une précipitation des éléments et donc une croissance du dépôt très fortement ralentie en interne avec un bullage important.

Au contraire, un espace inter granulaire plus élevé (fraction D) suppose une porosité résiduelle plus importante, permettant un renouvellement de l'eau plus facile et un gradient de pH réduit au sein du conglomérat. Le dépôt croît donc en volume mais est probablement plus

fragile mécaniquement du fait d'un réseau de porosité plus important que pour une fraction fine.

La fraction aléatoire, qui représente schématiquement un mélange entre les deux fractions A et D, semble donc être le meilleur compromis en terme d'organisation inter granulaire. Les gros grains permettant d'alourdir le dépôt et d'occuper une majeure partie de l'espace, tandis que les petits comblent, à moindre mesure, l'espace inter granulaire et limite la quantité de dépôt nécessaire pour remplir un volume donné. La porosité granulaire de cette fraction semble beaucoup moins limitante que celle de la fraction A.

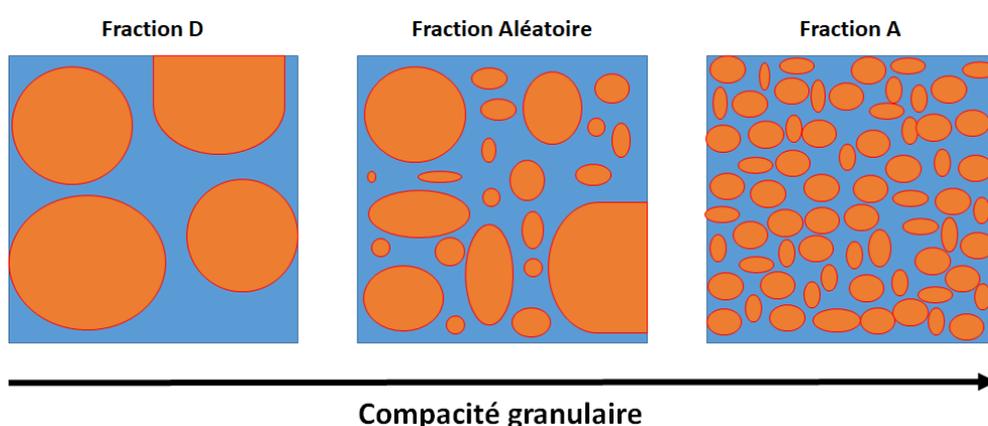


Figure 89. Schématisation de la répartition de grains de scories (en orange) au sein du dépôt calcomagnésien (en bleu) en fonction de trois différentes fractions granulométriques. La compacité granulaire augmente de gauche à droite.

Bien que simpliste, ce postulat, ainsi que l'ensemble de nos résultats, nous permettent d'affirmer que la fraction aléatoire constitue le meilleur choix pour la suite de nos essais.

Par ailleurs, cela justifie en partie les résultats du sable observés précédemment. Rappelons qu'il présente un D_{50} moins élevé que celui obtenu pour la scorie, et donc l'espace inter granulaire est plus élevé, de l'ordre de la fraction granulométrique A, expliquant la faible prise de masse dans le cas du conglomérat dépôt/sable.

III.2 Effets de la durée de polarisation

Dans cette partie, nous traiterons de l'influence de la durée d'essai sur la masse du conglomérat (la masse surfacique notamment), ainsi que sur la composition du dépôt calcomagnésien. Les durées choisies sont 1, 4 et 12 semaines.

III.2.1 Sur la masse du conglomérat

De la même manière que pour le dépôt calcomagnésien « témoin » formé sans scories, les résultats de la formation du conglomérat sont présentés selon la masse finale obtenue, rapportée à la surface totale. Les photos des échantillons formés à -220 et $-880 \mu A.cm^{-2}$ (Figure 90) montrent l'évolution volumique en fonction de la durée de la polarisation pour la densité de courant la plus faible et la plus élevée. Les photographies des conglomérats obtenus aux valeurs de -440 et $-660 \mu A.cm^{-2}$ ne sont pas présentées ici pour ne pas alourdir l'illustration.

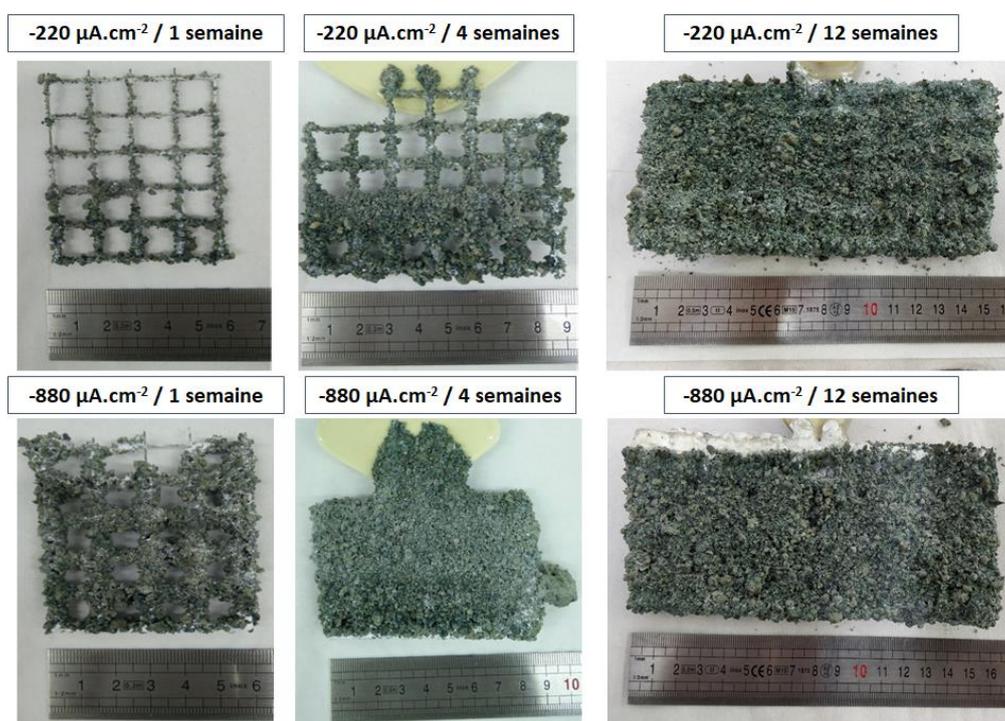


Figure 90. Photographies du facies des conglomérats obtenus sous des polarisations de -220 et $-880 \mu A/cm^2$ pour des durées de 1, 4 et 12 semaines.

Après 1 semaine, le conglomérat obtenu à $-220 \mu A.cm^{-2}$ est peu volumineux et les grains semblent s'être accumulés vers le bas de l'électrode, contrairement à celui formé à $-880 \mu A.cm^{-2}$, dont les mailles d'électrode sont presque pleines et la répartition plus uniforme. Malgré cela, tous présentent une certaine friabilité : une pression entre deux doigts suffit à décoller le conglomérat de la grille et briser son intégrité, comme nous pouvons le voir sur la partie haute de l'échantillon à $-880 \mu A.cm^{-2}/ 1$ semaine, où la perte de matière rendant visible l'électrode, est ici d'ue à la découpe de la partie enrésinée supérieure à la pince coupante.

Après 4 semaines de polarisation, les conglomérats obtenus présentent un faciès beaucoup plus volumineux. Encore une fois, l'échantillon obtenu à $-220 \mu A.cm^{-2}$ expose une hétérogénéité du conglomérat, avec un regroupement marqué sur la moitié basse de la grille métallique. Sur celle-ci, les mailles sont quasi remplies, tandis que la partie haute présente beaucoup plus d'espace entre les mailles de l'électrode. Le conglomérat de densité $-880 \mu A.cm^{-2}$ présente quant à lui une répartition très homogène en matière, avec une excroissance située sur la partie basse suite au piégeage d'un morceau de scorie de plusieurs centimètres. Alors que l'épaisseur maximale du premier échantillon ($-220 \mu A.cm^{-2}$) atteint difficilement 1 cm, celui-ci est d'environ 2,2 cm.

Pour nos quatre densités de courant, les conglomérats obtenus après 4 semaines sont beaucoup plus solides que ceux formés à 1 semaine. Dans l'ensemble des cas, les grains de scories situés à l'extrême surface se décollent facilement. Cependant, une fois ceux-ci enlevés, la couche sous-jacente est beaucoup plus solide, les grains de scories étant liés entre eux par la matrice cimentaire de dépôt calcomagnésien. En profondeur, l'utilisation d'un outil est nécessaire à la découpe du conglomérat.

Autre fait notable, *Zanibellato* [2] observait un « creux » de vide entre l'électrode et le conglomérat composé du mélange dépôt calcomagnésien-sédiments. Cet espace avait alors été attribué au dégagement important de bulles de H_2 , limitant l'accroche du dépôt sur la surface métallique de l'électrode. Nous n'observons pas du tout ce phénomène ici, puisque le conglomérat obtenu reste en contact direct avec toute la surface de la grille métallique, sans espace vide.

Enfin, les essais effectués pendant 12 semaines de polarisation sont beaucoup plus homogènes. La totalité des électrodes sont recouvertes sur une épaisseur d'environ 2 cm, et comme pour la polarisation de 4 semaines, si les grains de scorie situés sur l'extrême surface se détachent facilement, le conglomérat est beaucoup plus compact en profondeur. Sur l'échantillon formé après 12 semaines de polarisation sous $-880 \mu A.cm^{-2}$, nous pouvons remarquer une partie importante de dépôt seul sur l'arête supérieure de l'électrode. Ce phénomène, que l'on retrouve en moindre mesure sur tous les échantillons, provient de l'affaissement de la moustiquaire qui clôtüre la cage de l'essai (cf. Chapitre II). Cet affaissement entraîne un tassement des scories vers le fond de la moustiquaire et donc la mise

à nue de l'électrode sur la partie haute. L'image ci-dessous (Figure 91) montre ce dépôt après sortie de l'aquarium d'eau de mer (a), puis après la phase de séchage à l'étuve (b). On peut distinctement apprécier l'aspect gélatineux du dépôt avant séchage, caractéristique de la brucite.

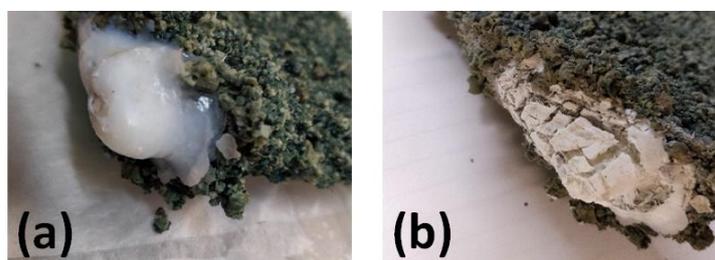


Figure 91. Photographie du coin d'un conglomérat avant séchage (a) puis après séchage (b).

Les masses finales des conglomérats formés sont reportées dans le Tableau 22. Comme précédemment, nous constatons que la masse, finale ou surfacique, augmente linéairement avec la densité de courant imposée. Elle augmente aussi avec la durée de polarisation mais pas proportionnellement à cette durée. Tandis qu'après 1 semaine d'essai, les conglomérats ne pèsent que quelques dizaines de grammes, les masses des conglomérats obtenus après presque 3 mois de polarisation avoisinent plusieurs centaines de grammes.

Durée de polarisation	Densité de courant ($-\mu A. cm^{-2}$)	Masse finale (g)	Masse surfacique ($g. cm^{-2}$)
1 semaine	220	4,5	0,38
	440	5,8	0,49
	660	15,9	1,33
	880	26,0	2,19
4 semaines	220	31,0	2,60
	440	64,0	5,38
	660	87,8	7,38
	880	109,7	9,21
12 semaines	220	193,0	16,21
	440	236,1	19,84
	660	271	22,77
	880	313	26,30

Tableau 22. Résultats des masses (en g) et masses surfaciques (g/cm^2) des conglo­mé­rats obtenus selon nos 4 polarisations après 1, 4 et 12 semaines.

Le graphe présenté ci-après (Figure 92), résume l'évolution de la masse surfacique en fonction de la densité de courant appliqué, et ce pour nos trois durées de polarisation. On a également représenté les rapports entre les masses surfaciques calculés pour les valeurs 1 et 4 semaines, et 4 et 12 semaines. Dans un premier temps, nous pouvons constater que l'évolution de la masse surfacique est directement proportionnelle à la densité de courant appliquée, indépendamment de la durée de polarisation. Cet élément n'est pas négligeable puisque cela signifie que nous ne nous situons pas dans une plage de densités de courant limitante.

En comparant ensuite les rapports des masses surfaciques entre eux, on remarque que ces coefficients diminuent à mesure que la densité de courant augmente. Cela signifie que plus la durée de polarisation est longue, plus les faibles densités de courant favorisent une prise en masse importante. Néanmoins, la masse finale/surfacique sera quand même plus élevée dans le cas de densités de courant élevées, comme les résultats obtenus par *Humble* [9] [10]. On observe toutefois un point qui semble erroné concernant la masse surfacique après 1 semaine de polarisation à $-440 \mu A \cdot cm^{-2}$. La prise de masse semble sous-évaluée. Il se peut que la distribution granulaire de la scorie utilisée pour cette expérience différerait d'une granulométrie aléatoire.

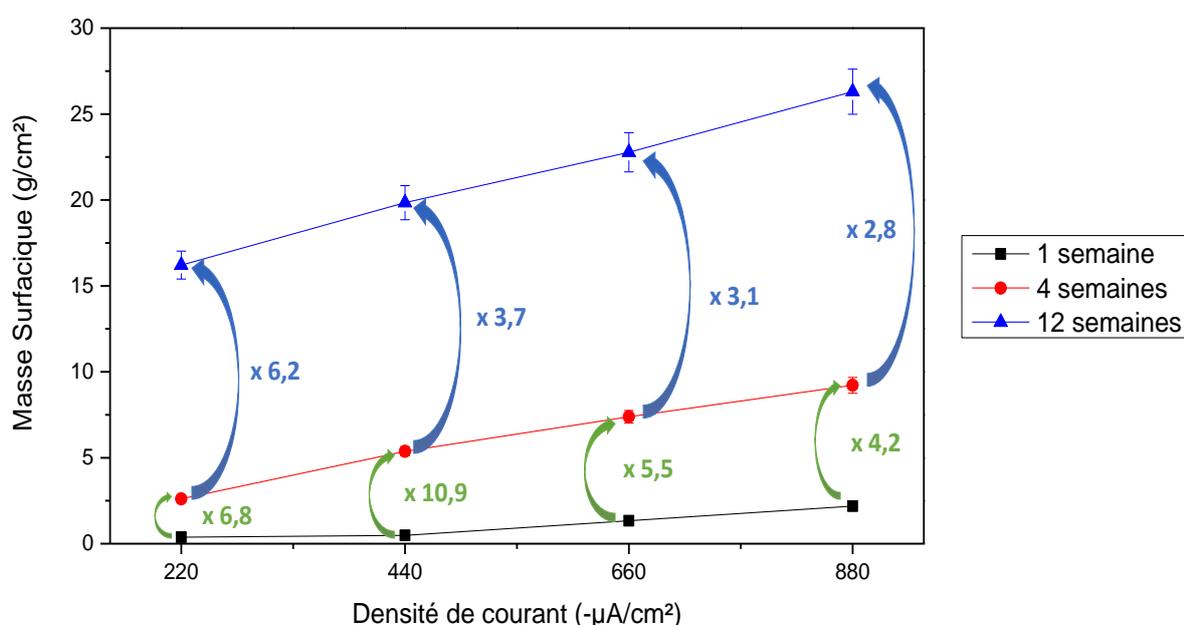


Figure 92. Graphique montrant l'évolution de la masse surfacique (en g/cm^2) en fonction de la densité de courant appliquée ($-\mu A/cm^2$), pour des durées de 1, 4 et 12 semaines. Les valeurs vertes et bleues représentent le rapport entre les valeurs de densité de courant identiques

Si l'on compare les rapports calculés, avec les rapports théoriques, soit $\times 4$ entre 1 et 4 semaines, et $\times 3$ entre 4 et 12 semaines, seuls les conglo­mé­rats formés à $-880 \mu A. cm^{-2}$ s'en rapprochent, avec des rapports de 4,2 et 2,8. On retrouve aussi les conglo­mé­rats à 4 et 12 semaines sous $-660 \mu A. cm^{-2}$, dont le rapport est de 3,1 contre 3 pour le rapport théorique.

Cette inégalité de rapport massique entre les différentes durées nous a mené à aborder les résultats d'un autre point de vue, en rapportant la masse finale aux nombres de jours d'essais, ce qui revient à quantifier la cinétique de croissance du conglo­mé­rat.

III.2.2 Sur la cinétique de croissance de conglo­mé­rat

En normalisant la masse finale par le nombre de jours de polarisation, nous pouvons analyser l'effet de la durée de polarisation sur la cinétique de croissance du conglo­mé­rat. Les résultats, présents dans le Tableau 23, amènent au tracé du graphe suivant (Figure 93).

Durée de polarisation	Densité de courant ($- \mu A. cm^{-2}$)	Croissance ($g / jour$)
1 semaine	220	0,64
	440	0,83
	660	2,27
	880	3,71
4 semaines	220	1,11
	440	2,29
	660	3,14
	880	3,92
12 semaines	220	2,30
	440	2,81
	660	3,23
	880	3,73

Tableau 23. Résultats de la croissance (en g/jour) des conglo­mé­rats formés sous 1, 4 et 12 semaines.

Le graphe ci-dessous est très intéressant puisque plusieurs sujets de discussion se distinguent.

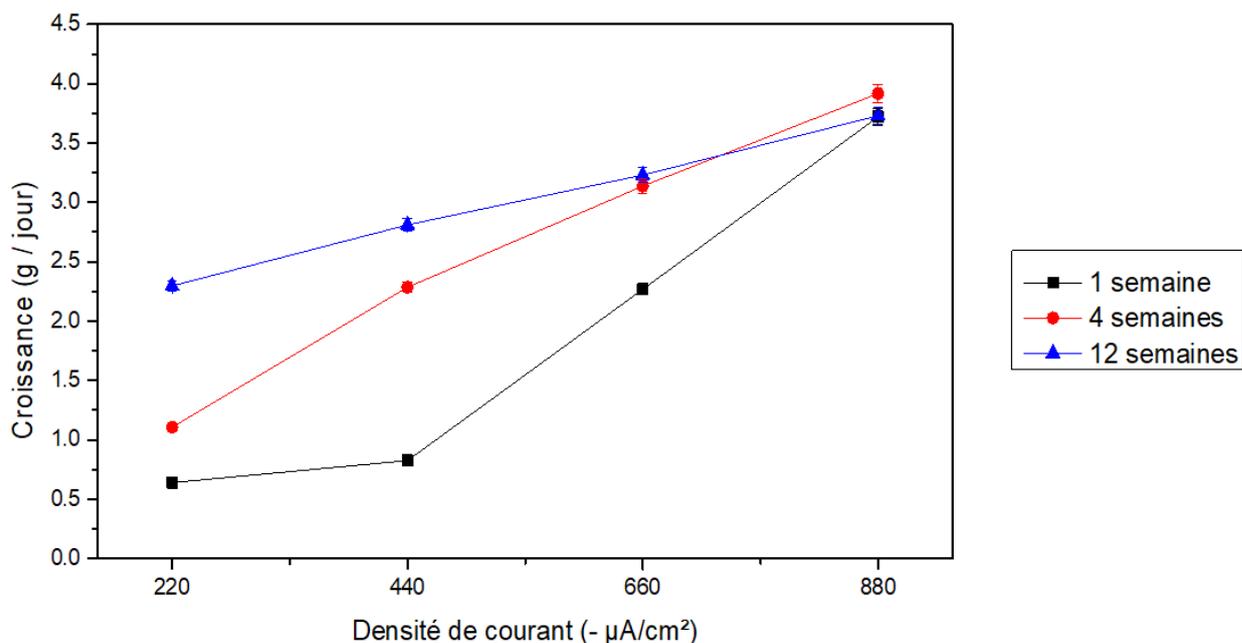


Figure 93. Evolution de la croissance du conglomérat (en g/jour) selon la densité de courant appliqué et la durée de polarisation.

Tout d'abord, on retrouve une variation linéaire de la croissance du conglomérat avec la densité de courant cathodique appliquée, quel que soit la durée de polarisation. Cependant, les pentes de ces droites diffèrent. Par exemple, la pente de la droite à 12 semaines est deux fois plus petite que les pentes des droites obtenues pour les durées de 1 et 4 semaines ($0,002 \mu A \cdot jour \cdot cm^{-2} \cdot g^{-1}$) contre ($0,004 \mu A \cdot jour \cdot cm^{-2} \cdot g^{-1}$). Cela signifie que la densité de courant a moins d'effet après 12 semaines de polarisation sur la cinétique de croissance qu'après 1 et 4 semaines.

Ensuite, il y a une importante disparité quant aux valeurs de croissance selon la densité de courant et le temps, comme nous l'avons déjà observé dans la partie III.2.1 précédente. On remarque ainsi des écarts de plus de $2 g \cdot jour^{-1}$ à faible densité de courant (-220 et $-440 \mu A \cdot cm^{-2}$) entre 1 et 12 semaines, alors que les valeurs ne présentent plus qu'une différence de $1 g \cdot jour^{-1}$ à $-660 \mu A \cdot cm^{-2}$ entre 1 et 12 semaines, et sont même identiques entre 4 et 12 semaines (environ $3,2 g \cdot jour^{-1}$).

Finalement, pour une densité de courant de $-880 \mu A \cdot cm^{-2}$, la durée de polarisation n'a plus d'influence sur la croissance du conglomérat, puisque les valeurs se situent toutes aux alentours de $3,8 g \cdot jour^{-1}$. Contrairement aux trois densités de courant les plus faibles, cette dernière présente donc la particularité d'avoir une croissance linéaire dans le temps.

III.2.3 Sur la composition du dépôt calcomagnésien inclus dans le conglomérat

Bien que certaines valeurs de composition aient déjà été présentées, le Tableau 24 résume l'ensemble des compositions du dépôt calcomagnésien liant les grains de scories entre eux dans les conglomérats formés à 1, 4 et 12 semaines, en fonction des quatre densités de courant. L'observation principale ici est le pourcentage moins important de carbonate de calcium à 1 semaine, qu'à 4 et 12 semaines, où les concentrations en $CaCO_3$ et en $Mg(OH)_2$ sont quasi identiques pour ces deux durées. La concentration en $CaCO_3$ est ainsi de moins de 10 % après 1 semaine, quel que soit la densité de courant utilisé.

Puisque la scorie présente un phénomène naturel de carbonatation minérale, il n'est pas illogique d'obtenir plus de calcium à mesure que la polarisation dure. Cependant, nous pouvons nous attendre à une concentration en calcium plus importante à 12 semaines qu'à 4 semaines. D'autre part, la concentration massique en brucite est toujours supérieure à 80 %, qu'importe la durée et la densité de courant imposée.

Durée de polarisation	Densité de courant ($-\mu A. cm^{-2}$)	Concentration massique $CaCO_3$ (%)	Concentration massique $Mg(OH)_2$ (%)
1 semaine	220	6	94
	440	7	93
	660	4	96
	880	3	97
4 semaines	220	18	82
	440	15	85
	660	10	90
	880	8	92
12 semaines	220	20	80
	440	14	86
	660	9	91
	880	5	95

Tableau 24. Concentrations exprimées en % du carbonate de calcium $CaCO_3$ et de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ au sein des conglomérats formés sous 1, 4 et 12 semaines de polarisation.

La durée d'essai ne semble donc pas avoir un rôle prépondérant ici, puisqu'il n'existe pas de différences notables entre les compositions à 4 et 12 semaines. Nous avons cependant constaté que les scories jouent un rôle essentiel sur la composition du dépôt calcomagnésien. Pour essayer de mieux décrire ce résultat, nous avons procédé à une analyse plus localisée sur l'interface scorie/dépôt calcomagnésien.

III.3 Caractérisations locales à l'interface scorie/dépôt calcomagnésien

Au regard de la partie précédente, la scorie n'agit simplement pas en tant que granulats dans le dépôt calcomagnésien en augmentant la masse finale de conglomérat, mais elle semble jouer un rôle particulier sur la composition du dépôt.

On peut tout d'abord estimer que le milieu de scories autour de l'électrode limite l'agitation, et donc le renouvellement en eau de mer à l'extrême surface de l'électrode. *Zanibellato* a démontré que l'agitation favorise la dissolution du CO_2 [2], et donc la quantité de CO_3^{2-} disponible dans la solution. Cela a été confirmé par *Carré* [96], qui a observé que l'agitation jouait un rôle remarquable sur la composition finale du dépôt, favorisant la brucite dans un milieu non agité. *Carré* a ainsi obtenu des différences de rapport brucite/aragonite de plus de 50% en concentration selon l'agitation du milieu.

Nous pouvons donc logiquement déduire que nos importantes différences viennent de ce point : les grains de scories, tassés par leur poids et leur densité, confinent l'espace autour de l'électrode. L'eau ne se renouvelle peu ou plus, ce qui d'une part limite la quantité d'ions calcium disponible, et d'autre part, ne permet pas de faire tampon sur le pH proche de l'électrode.

Néanmoins, qu'en est-il de la répartition calcium/magnésium du dépôt calcomagnésien au sein du conglomérat ? Pour tenter de répondre à cela, des observations par MEB et des analyses μ -Raman ont été effectuées sur des échantillons de conglomérat.

III.3.1 Observations au Microscope Electronique à Balayage

L'image MEB présentée dans la Figure 94 est issue d'une coupe transverse non polie d'un échantillon formé à $-660 \mu A.cm^{-2}$ pour une durée de 4 semaines. L'électrode est ici identifiable par le cercle strié sur la moitié droite, tandis que la moitié gauche est majoritairement composé de dépôt calcomagnésien, scories et résine. Nous pouvons observer

que plusieurs strates de dépôt se sont formées autour de l'électrode, essentiellement sur la partie gauche présentée ici. Ce phénomène, déjà observé à moindre échelle par *Zanibellato*, est redondant à la majorité des conglomérats formés.

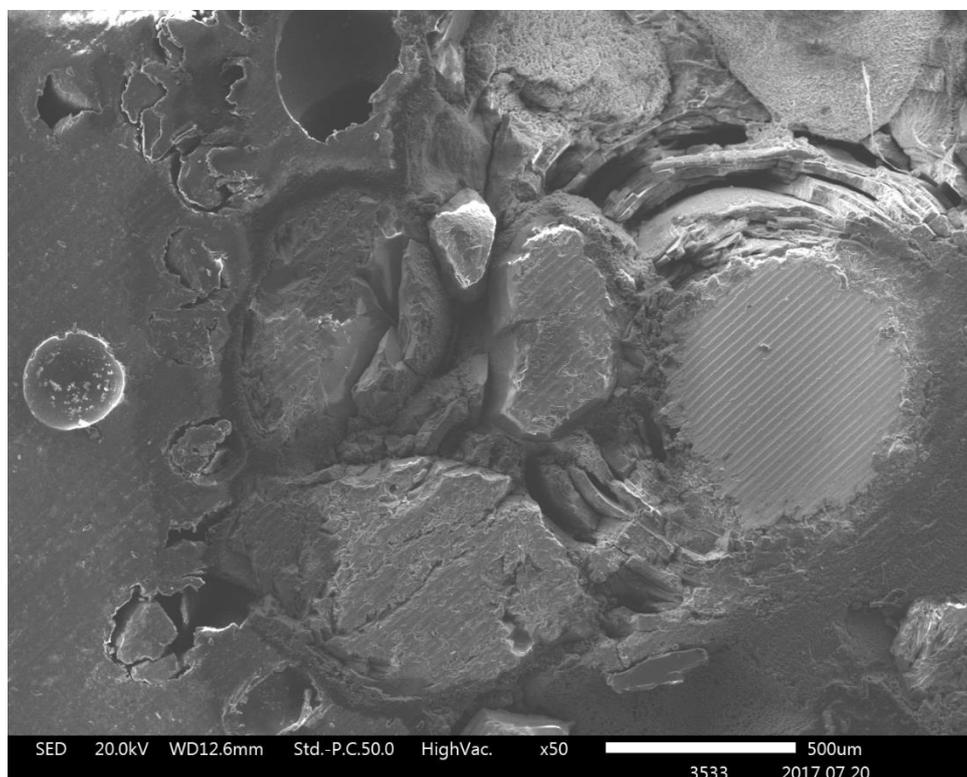


Figure 94. Photographie MEB d'une coupe transversale de conglomérat formé à $-440 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 4 semaines.

L'image suivante (Figure 95) correspond à une photographie MEB, dont un zoom a été effectué sur la partie contenant ces strates, puis s'en est suivi une analyse EDS. Sur celle-ci, on retrouve que l'élément majoritaire est à 97 % du magnésium, correspondant à la brucite du dépôt calcomagnésien. Les 3 % restants sont du silicium, probablement incorporé au sein du dépôt.

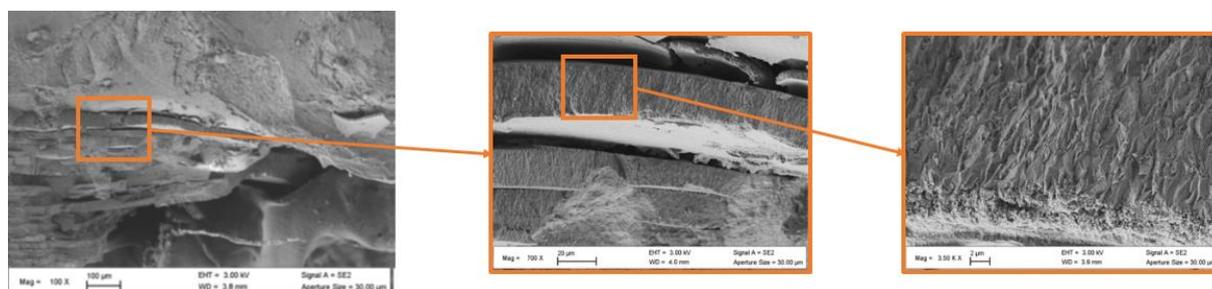


Figure 95. Photographies des strates observées dans le conglomérat formé à $-440 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 4 semaines.

On ne retrouve cependant pas de calcium, contrairement à nos attentes. *Carré* a en effet démontré que la précipitation du dépôt sur acier galvanisé s'effectuait selon une alternance de couches tantôt magnésiennes (brucite), tantôt carbonatées (aragonite).

De ce fait, nous avons cartographié une coupe transversale d'un conglomérat à l'EDS, afin de distinguer l'endroit où la réponse du calcium était majoritaire (Figure 96). Sur cette cartographie, nous remarquons que la quasi-totalité du calcium entoure les grains de scories, ici représenté par la silice. Une petite partie de calcium se situe sur la partie extérieure du dépôt calcomagnésien, représenté par le magnésium. Ce phénomène, inattendu, est visible sur l'ensemble des conglomérats observés au microscope, avec une couche plus ou moins fine de calcium autour des scories.

Ici, il ne peut s'agir de carbonatation minérale puisque l'échantillon n'a été immergé que 4 semaines, or ce temps n'est pas suffisant pour permettre une carbonatation aussi prononcée. Il est donc fort probable que ce calcium soit la conséquence d'une augmentation du pH intergranulaire par la polarisation cathodique donnant lieu au dépôt calcomagnésien.

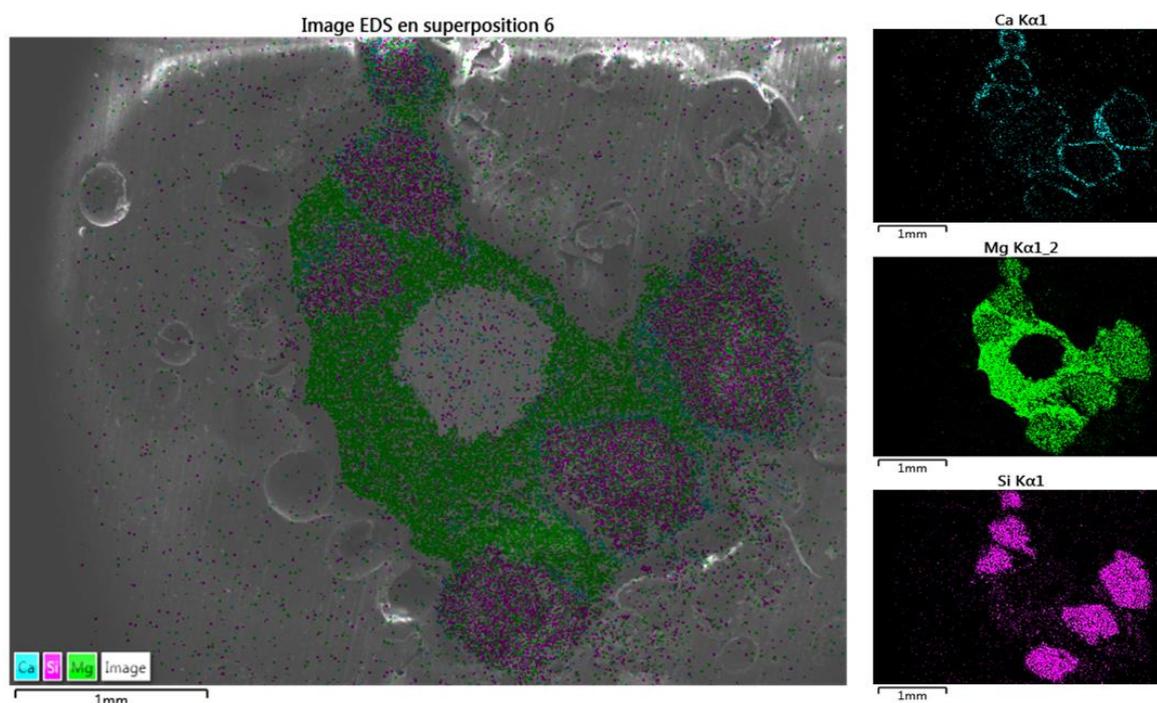


Figure 96. Cartographie EDS d'une coupe transversale de conglomérat formé à $-880 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 4 semaines.

Si l'on s'attarde sur l'interface scorie/dépôt, on peut apprécier l'épaisseur de cette couche de calcium, comme le montre l'image MEB suivante. Sur celle-ci, le calcium recouvre le silicium

sur une épaisseur qui n'est pas constante, allant d'une valeur minimale de 30 μm jusqu'à 100 μm à certains endroits où la couche de calcium semble former des canaux dans la brucite du dépôt calcomagnésien (couche verte sur la cartographie). Ces canaux semblent correspondre à la jonction entre calcium et magnésium du dépôt calcomagnésien.

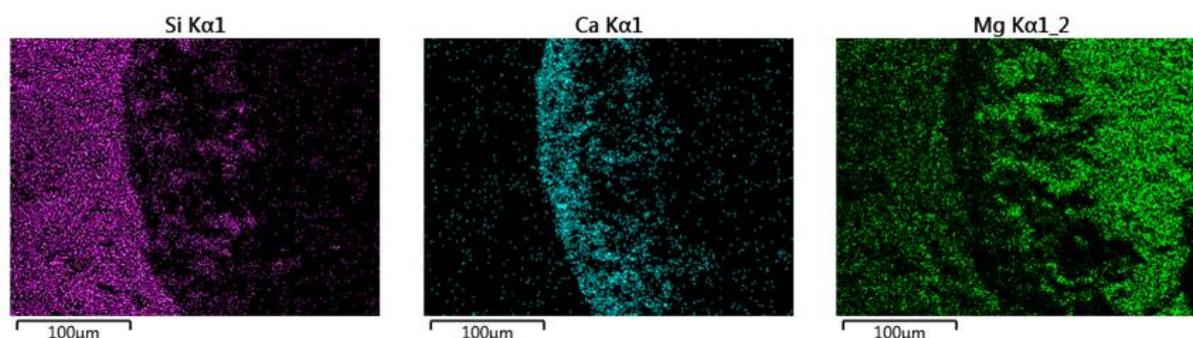


Figure 97. Cartographie EDS d'une interface scorie/dépôt calcomagnésien d'un conglomérat.

Enfin, nous avons tenté d'identifier la phase cristalline du calcium en zoomant sur les zones où il était majoritairement présent. Dans l'ensemble des cas présentés ici (Figure 98), le calcium apparaît sous forme d'aiguille, caractéristique de l'aragonite. La confirmation de la phase carbonate de calcium sera confirmée par l'analyse μ -Raman présentée plus loin.

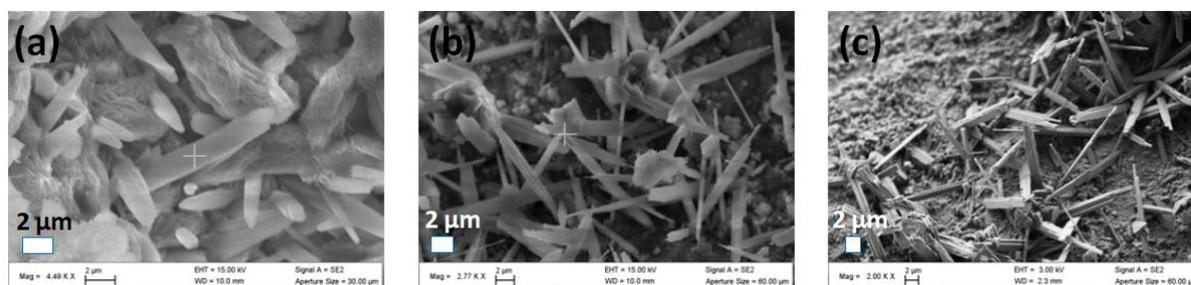


Figure 98. Photographies MEB de cristaux de CaCO_3 présent sur différentes interfaces scorie/dépôt calcomagnésien.

De la même manière que pour le calcium, des photographies MEB ont été prise pour les zones contenant principalement du magnésium. Sur la (Figure 99 (a)), qui provient d'une analyse de la surface extérieure du dépôt, on retrouve le phénomène de « cheminée », observé par Zanibellato [2]. Ce dernier témoigne du dégagement de H_2 gazeux, induit par la réduction de l'eau. Les images (b) et (c) correspondent à la structure cristalline propre à la brucite [11] [12].

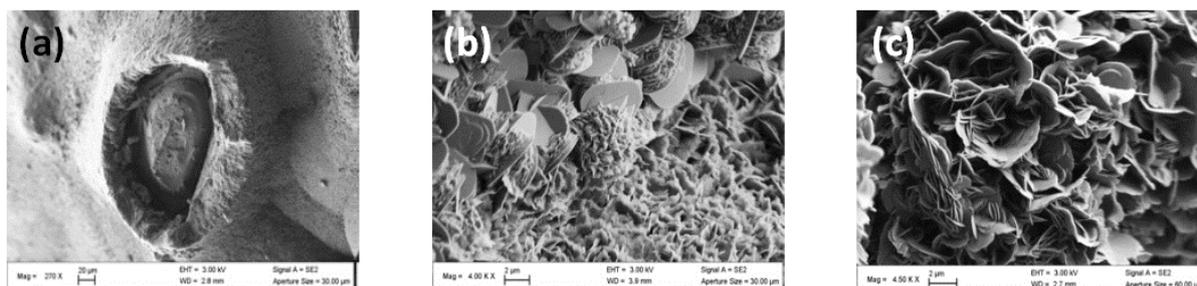


Figure 99. Photographies MEB de différentes zones correspondant à une réponse élémentaire EDS de magnésium.

Une analyse tomographique permet de justifier la présence de dépôt entre et autour des grains de scories comme le montre la Figure 100, où toutes les zones orangées sont du dépôt calcomagnésien. On aperçoit que celles-ci représentent le liant entre les grains de scories.

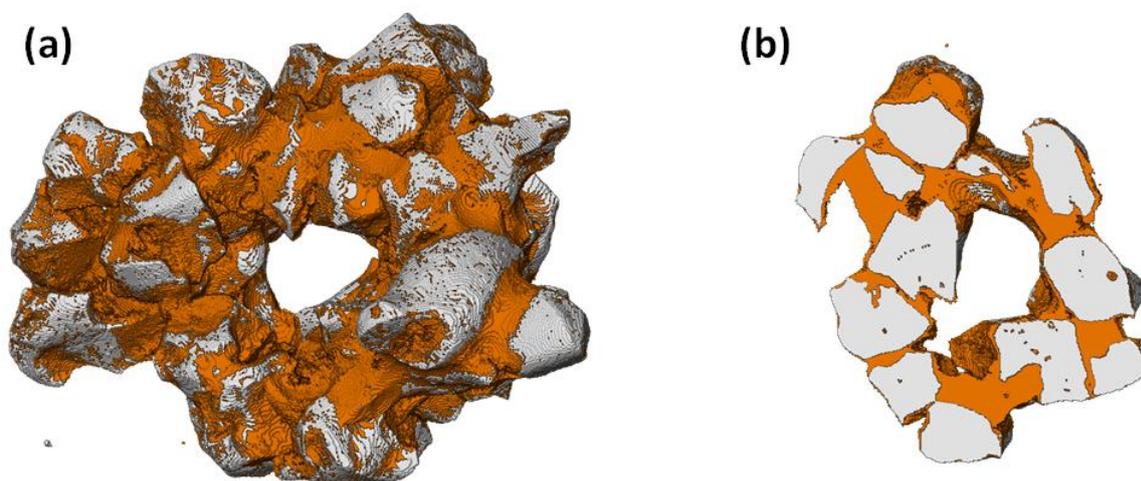


Figure 100. Images tomographiques d'un conglomérat : représentation 3D du conglomérat total (a) et d'une coupe interne (b). Le gris représente les grains de scorie, tandis que l'orange représente le dépôt.

III.3.2 Spectrométrie μ -Raman

Afin de compléter les observations précédentes, des échantillons de conglomérat ont été analysés par spectrométrie μ -Raman, mais seuls les résultats de l'échantillon formé à $-880 \mu A.cm^{-2}$ sous 4 semaines, échantillon typique, sont présentés par la suite. La photographie ci-dessous correspond à une coupe transversale de cet échantillon (Figure 101 (a)), dont la zone analysée (b) a été zoomée. Deux points A et B ont été marqués, dont les spectres respectifs sont présentés ci-après.

Une première remarque visuelle concerne la présence d'une croûte grise autour des grains de scories. Celle-ci étant plus ou moins épaisse selon l'endroit, le point A correspond à l'analyse de cette croûte qui d'après l'analyse MEB est riche en calcium, tandis que le point B a

volontairement été choisi sur la partie blanche, propre au dépôt calcomagnésien, riche en magnésium.

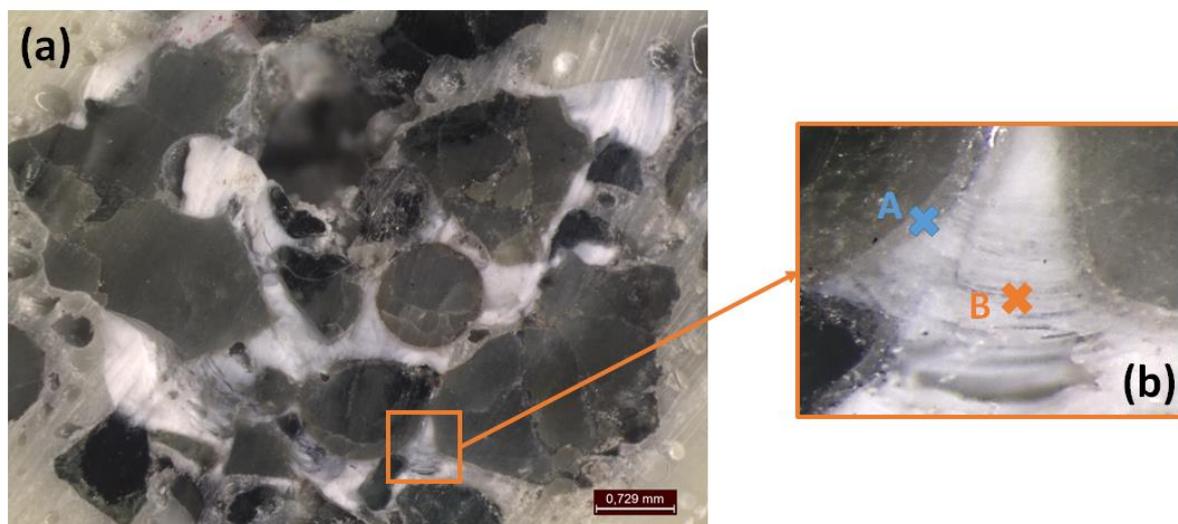


Figure 101. Photographie à la binoculaire du conglomérat observé au μ -Raman (a). Les zones observées ont été marquées d'une croix sur la partie zoomée (b).

L'analyse de cette croûte (Figure 102) confirme qu'il s'agit d'aragonite. Ceci vient confirmer les observations par MEB faites sur les aiguilles composant la croûte entourant les grains de scorie. L'épaisseur moyenne est évaluée ici à environ $45 \mu\text{m}$.

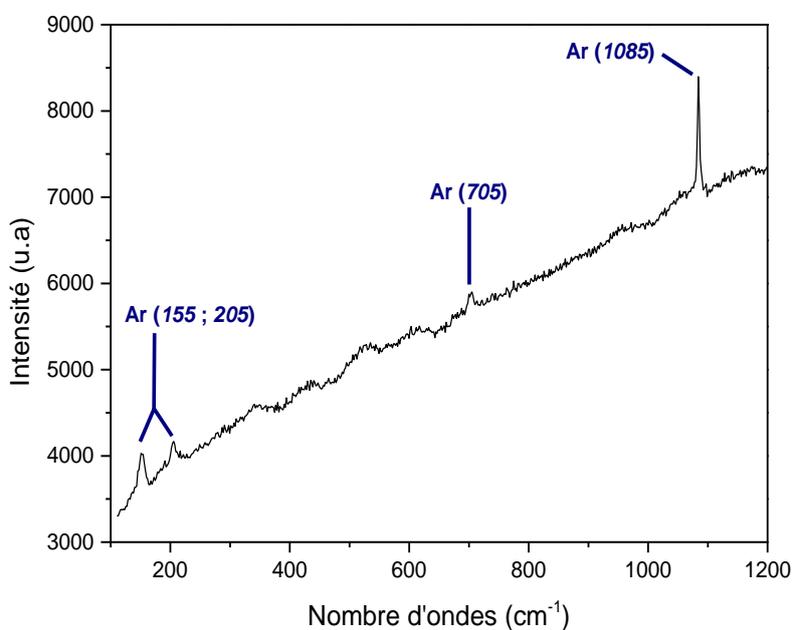


Figure 102. Spectre μ -Raman correspondant à l'analyse de la zone A du conglomérat.

L'analyse de la zone B (Figure 103), permet ici d'identifier la brucite la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

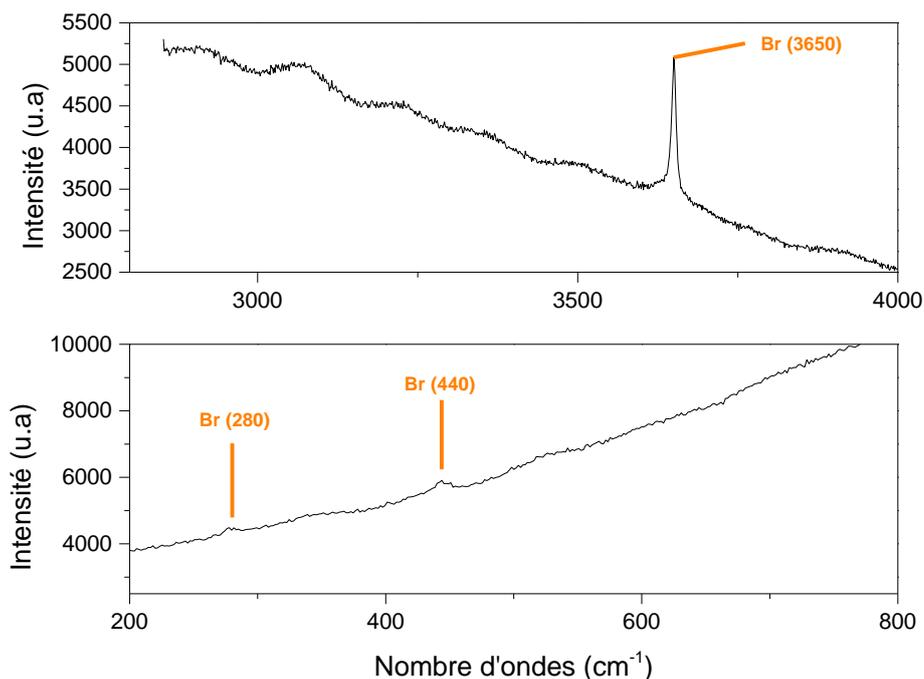


Figure 103. Spectre μ -Raman correspondant à l'analyse de la zone B du conglomerat.

Après plusieurs analyses d'échantillons différents, le constat global reste le même : le dépôt calcomagnésien n'est pas homogène. L'analyse μ -Raman permet ici de valider que l'aragonite est la phase principale du carbonate de calcium, et qu'il tend à précipiter autour des grains de scorie, plutôt qu'au sein du dépôt calcomagnésien. Ce dernier est alors majoritairement composé de brucite. Nous allons donc essayer de quantifier la proportion de $CaCO_3$ dans les ces différentes zones, i.e. autour des grains de scorie et dans le ciment blanc entre les grains.

III.3.3 Evolution de la concentration en calcium en fonction de la zone de précipitation

Nous allons essayer de quantifier l'impact de la zone de précipitation du dépôt sur sa composition. Pour cela, deux séries de conglomerats formés au bout de 4 semaines de polarisation ont été utilisées. Les échantillons ont dans un premier temps été concassés grossièrement au marteau, puis les grains de scories présentant du dépôt à leur surface ont été triés du dépôt blanc. A la suite de cela, l'ensemble des différents échantillons a été broyé, puis la concentration en calcium a été déterminée par analyse thermogravimétrique. Les résultats sont reportés le Tableau 25 suivant.

Séries	Densité de courant ($-\mu A. cm^{-2}$)	Concentration massique $CaCO_3$ (%) Grains de scorie	Concentration massique $CaCO_3$ (%) Dépôt calcomagnésien
S1	220	29	25
	440	22	9
	660	20	9
	880	15	8
S2	220	28	25
	440	16	12
	660	12	7
	880	12	7

Tableau 25. Résultats de la concentration en $CaCO_3$ présent à la surface des scories et au sein de la matrice de dépôts calcomagnésien, pour des conglomerats formés sous 4 semaines de polarisation.

A partir de ces résultats, l'évolution de la concentration en carbonate de calcium en fonction de la densité de courant a été tracée pour les deux séries (Figure 104). On remarque que pour les deux séries, et quelle que soit la densité de courant, la concentration en calcium est plus élevée aux abords des grains de scorie que dans le dépôt calcomagnésien. Cette différence est tout de même moins marquée pour la série 2 car l'écart entre les deux concentrations en $CaCO_3$ n'excède pas 5 % alors qu'elle varie entre 4 % (à $-220 \mu A. cm^{-2}$) et 13 % pour la série 1.

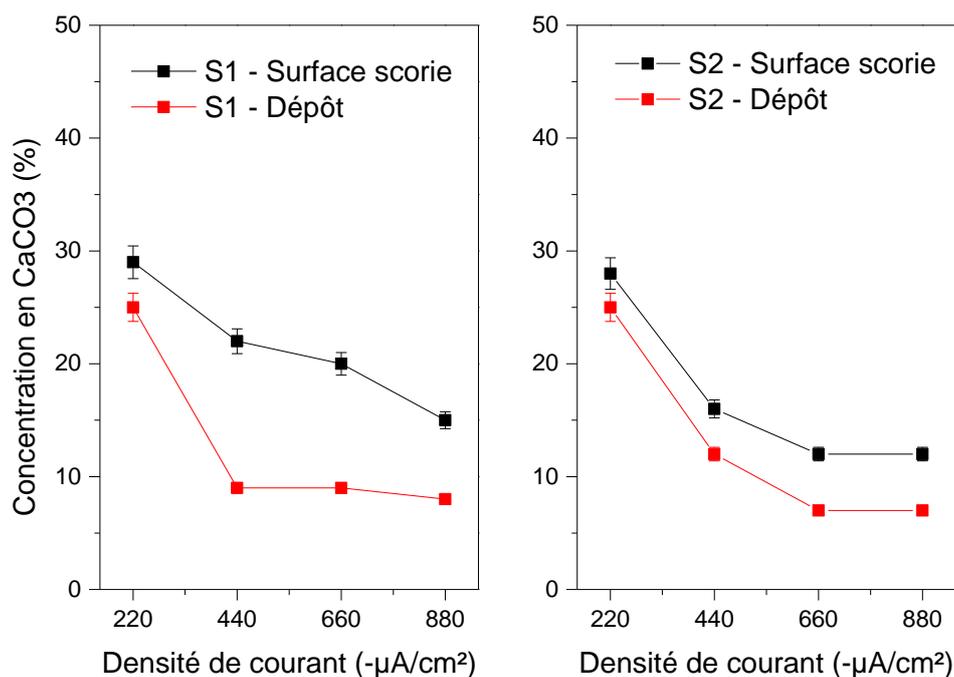


Figure 104. Evolution de la concentration en $CaCO_3$ (en %) en fonction de la densité de courant, selon la zone observée.

Ces données sont à relativiser, puisque très dépendantes des morceaux choisis. Néanmoins, les résultats présents sur la figure ci-dessus donnent raison à ce que nous avons pu observer précédemment : la scorie influence la composition du dépôt calcomagnésien, en privilégiant la précipitation de carbonate de calcium à sa surface. Il faut relier cet effet aux observations faites sur la précipitation naturelle du $CaCO_3$ sur les grains de scorie observée lors de l'immersion de la scorie en eau de mer (voir chapitre III). On peut alors supposer que la scorie joue un rôle de tampon au pH de l'eau de mer circulant dans le conglomérat dans les premiers stades de la formation du dépôt calcomagnésien. En effet, la polarisation cathodique favorise un pH interne élevé, supérieur à 9,5, permettant à la brucite de précipiter. Autour des grains de scorie, la dissolution partielle de phases silicatées pourrait alors tamponner l'interface entre les grains de scorie et la brucite, favorisant la précipitation d'aragonite : les grains de scorie s'entourent alors d'une coque de $CaCO_3$ sous forme d'aragonite.

III.4 Effets de cycles de polarisation sur la formation du conglomérat

Afin de conclure sur la formation de conglomérat, l'effet de cycles de polarisation a été observé. En effet, si le procédé est utilisé de manière industrielle, il pourrait être plus avantageux de polariser les électrodes sous formes de cycles et ainsi réaliser des économies d'énergie lors de l'emploi de courant électrique. De plus, on sait que la brucite peut, par

dissolution lorsqu'elle est en contact avec l'eau de mer, favoriser la formation d'aragonite [13]. Ainsi, l'utilisation de cycle de courant pourrait favoriser une augmentation de $CaCO_3$ au sein du ciment calcomagnésien car en l'absence de polarisation, le pH interne devrait alors diminuer, induire une dissolution de la brucite et provoquer la formation d'aragonite. Les propriétés mécaniques du conglomerat seraient alors très intéressantes, le matériau final devenant plus résistant du fait d'une proportion plus importante de $CaCO_3$. De tels travaux ont été menés sur la formation du dépôt calcomagnésien seul, comme ceux de *Tu et Al.* [14] mais pour des fréquences très faibles (de l'ordre de 4 ms). Dans notre cas, nous avons décidé d'élargir la zone d'observation de l'influence de cycle, en augmentant la durée de ceux-ci.

Ainsi, nous avons pris le choix de polariser nos échantillons sur une durée totale de 1 semaine, pour une durée de « repos » similaire (i.e. électrode laissée à l'abandon), soit une durée d'essai de 2 semaines. La polarisation choisie est de $-660 \mu A \cdot cm^{-2}$ qui correspond à une densité de courant compatible avec un procédé industriel. Afin de discuter de nos résultats, les valeurs obtenues pour le conglomerat formé sous 1 semaine à $-660 \mu A \cdot cm^{-2}$ feront office de témoins. Les quatre cycles choisis sont les suivants :

- C1 : 2 min de polarisation / 2 min de repos
- C2 : 1 h de polarisation / 1 h de repos
- C3 : 4 h de polarisation / 4 heure de repos
- C4 : 48 h de polarisation / 48 h de repos (+24h de polarisation représentant le 7^{ème} jour de polarisation)

Ils correspondent donc tous à une densité moyenne de polarisation de $-330 \mu A \cdot cm^{-2}$.

Les images suivantes (Figure 105 et Figure 106) représentent les courbes potentiométriques des cycles C1 et C3. Dans les deux cas, la première courbe indique l'évolution du potentiel sur la durée totale de l'essai (soit 14 jours). La deuxième courbe (encadré A et C) se concentre sur les 6 premiers cycles de l'essai, tandis que la troisième courbe (encadré B et D) représente les 6 derniers cycles de l'essai.

Comme nous pouvons le voir sur les deux courbes exprimant les 14 jours d'essais, le potentiel moyen (potentiel entre le point le plus haut et le point le plus bas), tend à lentement diminuer la première semaine d'essai, puis se stabilise autour de $-1,55 V_{ECS}$ pour le cycle C1 et $-1,48 V_{ECS}$ pour le cycle C3. Ainsi, le cyclage du courant de polarisation semble avoir très peu

d'influence sur le potentiel final. On retrouve des valeurs très proches des potentiel de fin d'expériences observés lors d'une polarisation continue (voir § II.2).

Dans le cas du cycle C1, la dépolarisation permet de revenir au potentiel d'abandon initiale ($-1,05 V_{ECS}$ ici) après les deux premiers cycles. Mais très rapidement la dépolarisation n'est plus totale. Le potentiel de fin de dépolarisation n'est plus que de $-1,2 V_{ECS}$ pour ne plus qu'atteindre $-1,45 V_{ECS}$ à la fin des 14 jours (figure 34 (b)). Un autre signe distinctif est la diminution de la valeur de potentiel crête à crête avec le temps. On remarque en effet qu'au début de l'expérience (Figure 105 (a)), cette différence de potentiel est d'environ $0,35 V_{ECS}$, alors qu'en fin de l'essai, elle n'est plus que de $0,25 V_{ECS}$. La dépolarisation a donc de plus en plus de mal à se produire. Dernier fait notable, lors de l'arrêt de la polarisation, le potentiel remonte de quelques dixièmes très rapidement, pour ensuite croître très lentement, présentant une pente très douce en fin d'essai. Le métal se dépolarise alors très lentement.

Concernant le cycle C3, nous observons les mêmes dynamiques d'évolution. Ainsi, après les 4 premiers cycles le potentiel de dépolarisation sera de $-1,15 V_{ECS}$ et de $-1,33 V_{ECS}$ après 14 jours. Par contre, la valeur crête à crête du potentiel reste légèrement supérieur au cycle C1, passant de $0,4 V_{ECS}$ en début de polarisation à $0,3 V_{ECS}$ en fin d'expérience du fait d'une durée de polarisation plus longue de 4h et une durée de dépolarisation également plus longue (4h). Enfin, bien qu'ils ne soient pas présentés ici, les cycles C2 et C4 présentent à peu de choses près les mêmes tendances potentiométriques observées ici.

Le fait qu'à la fin de la période de repos, un potentiel toujours plus cathodique que le potentiel d'abandon de l'électrode soit existant, est l'information majeure mise en avant sur ces courbes potentiométriques. Cela signifie que malgré l'absence de polarisation, l'électrode métallique conservera un potentiel cathodique empêchant sa corrosion. Par contre, cet arrêt de polarisation permettra via un renouvellement de l'eau de mer au sein du dépôt, un abaissement du pH interne. Nous pouvons donc nous attendre à obtenir des conglo­mé­rats différents de ceux formés en polarisation continue.

A la fin de chaque essai, les conglo­mé­rats ont été pesés puis la composition du dépôt calcomagnésien les formant a été déterminée par ATG. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

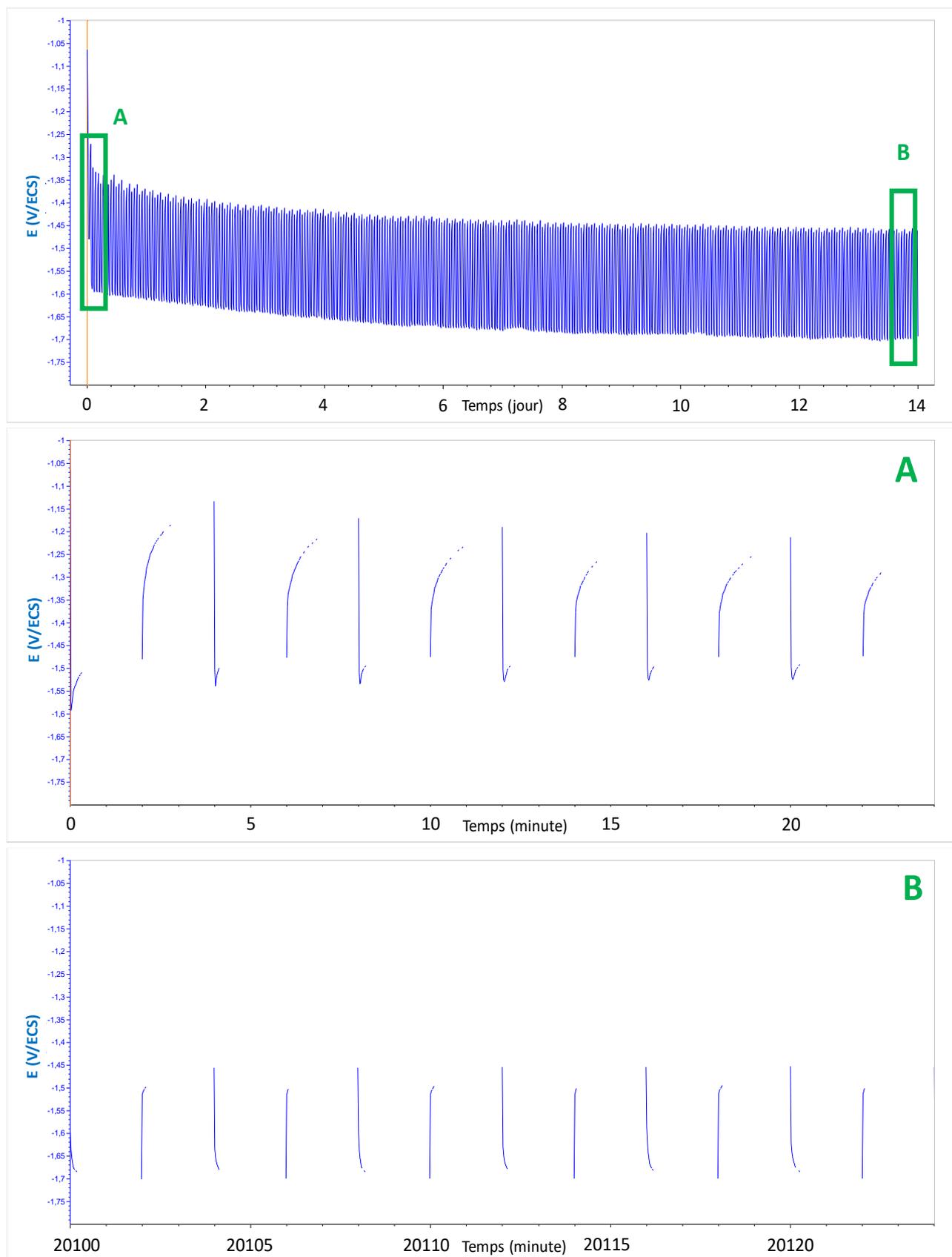


Figure 105. Courbes potentiométriques du cycles C1, correspondant à 2 minutes de polarisation à $-660 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ suivi de 2 min d'abandon. L'encadré A correspond au début d'essai, tandis que l'encadré B correspond à la fin d'essai.

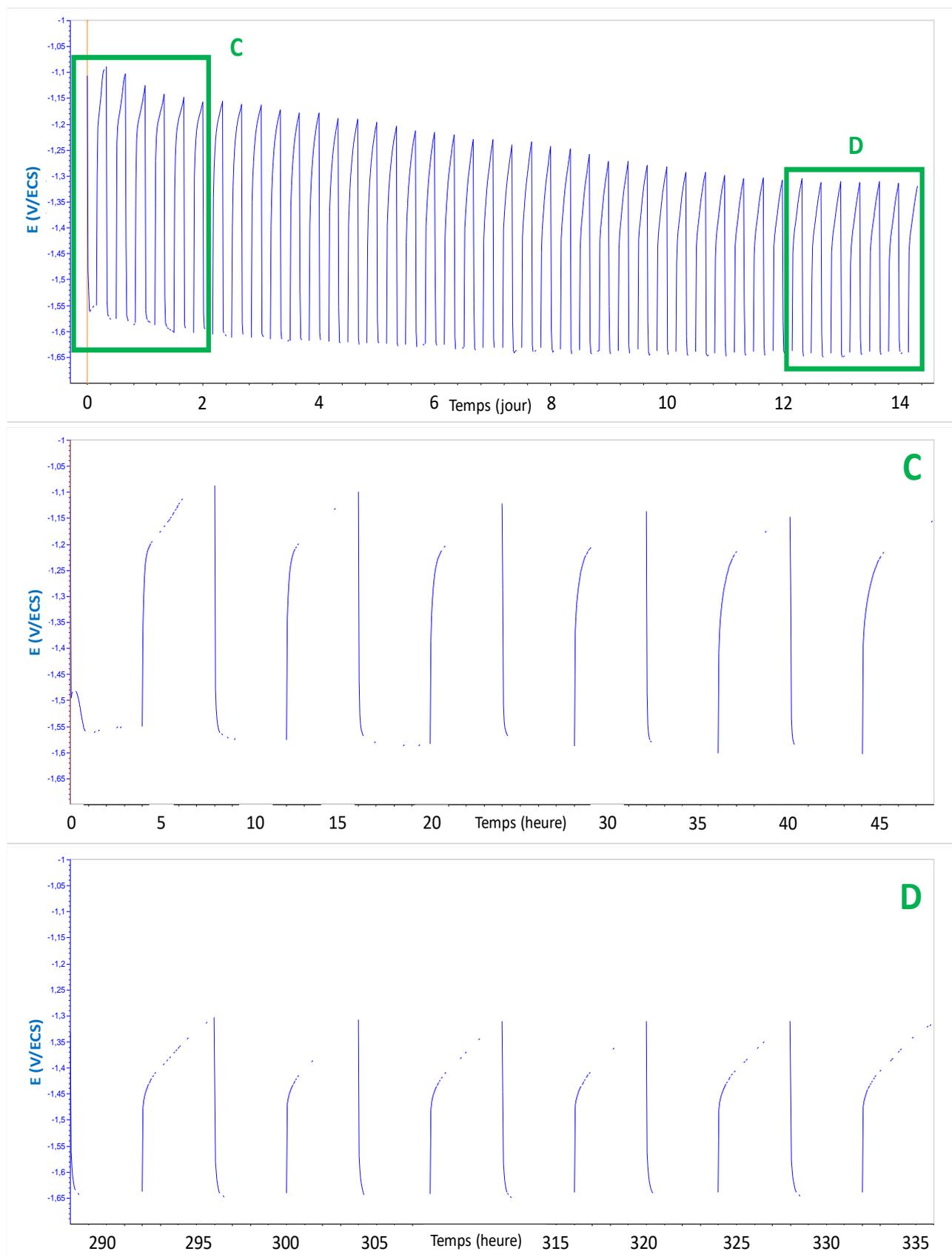


Figure 106. Courbes potentiométriques du cycles C3, correspondant à 4 heures de polarisation à $-660 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ suivi de 4 heures d'abandon. L'encadré C correspond au début d'essai, tandis que l'encadré D correspond à la fin d'essai.

Pour comparer ces résultats, il aurait fallu avoir la masse et les concentrations en $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$ pour une polarisation continue de $-330 \mu A.cm^{-2}$ sur une durée de 14 jours (courant moyen). Malheureusement, cette expérience n'a pas été réalisée. Afin de comparer les résultats après les cycles de polarisation, nous avons tout de même essayé d'extrapoler une masse totale et une proportion des différentes phases, à partir des résultats obtenus à -220 et $-440 \mu A.cm^{-2}$ après 1 semaine et 4 semaines de polarisation. Dans le Tableau 26 ci-dessous, nous pouvons remarquer que la masse finale du conglo­mé­rat, et par conséquent la masse surfacique, varie très peu selon les cycles adoptés. Elles sont par contre inférieures à la masse estimée de l'échantillon témoin.

Cycle	Masse finale (g)	Masse surfacique (g.cm ⁻²)	Concentration massique $CaCO_3$ (%)	Concentration massique $Mg(OH)_2$ (%)
Témoin (estimé)	24	2	8	92
C1	17,3	1,45	24	76
C2	16,9	1,42	37	63
C3	17,1	1,44	21	79
C4	15,1	1,27	26	74

Tableau 26. Résultats de la masse (g), masse surfacique (g/cm²) et de concentration en $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$ des différents conglo­mé­rats obtenus lors de cycle sous 1 semaine de polarisation active à $-660 \mu A/cm^2$.

En revanche, les cycles jouent un rôle majeur sur la composition du dépôt calcomagnésien, puisque les concentrations en carbonate de calcium sont bien supérieures à celle observée pour l'échantillon témoin (3 à 4 fois plus forte).

Cela confirme l'effet de l'arrêt de la polarisation sur le renouvellement de l'eau de mer et donc du pH interne. La brucite s'étant formée durant la période de polarisation (pH élevé) peut alors partiellement se dissoudre et favoriser la précipitation de $CaCO_3$. La proportion de $CaCO_3$ devient donc plus importante.

Ces résultats sont très prometteurs pour obtenir un ciment calcomagnésien plus riche en carbonate de calcium, favorisant la résistance mécanique de l'agglomérat pour une consommation électrique moindre. La contrepartie est toutefois une croissance en masse un peu plus faible. Il faudrait donc maintenant réaliser des essais sur de plus longues durées.

IV. Conclusion

Ce chapitre représente une partie majoritaire des travaux de thèse sur la formation d'un conglomérat composé d'un dépôt calcomagnésien formé sur une grille en acier galvanisée en présence de scories de l'industrie pyrométallurgique.

L'influence de la nature du granulat sur le conglomérat final a été observée dans un premier temps. Pour cela, nous avons formé des conglomérats en utilisant des scories d'une part, et du sable utilisé dans la construction d'autre part. Si ce sable présente une composition chimique très proche de celle des scories, la distribution granulométrique est elle différente, avec un diamètre médian inférieur ($D_{50,sable} = 0,75 \text{ mm}$, $D_{50,scories} = 1,1 \text{ mm}$). Les résultats de formation du conglomérat sont alors sans appel : ceux formés en présence de scories sont beaucoup plus homogènes, et présentent une prise de masse finale bien plus importantes que les conglomérats sable / dépôt. Cela est justifiable par le diamètre des grains et la cristallographie, lesquels sont différents pour les deux granulats. De manière générale, nous pouvons affirmer que le sable choisi ici ne constitue pas une bonne option pour la formation de conglomérat, au contraire des scories qui elles constituent une alternative aux sédiments employés par le procédé Géocorail® Il serait néanmoins intéressant de réaliser des essais similaires avec d'autres types de sables, coralliens et/ou siliceux.

Dans un second temps, nous avons choisi d'observer l'influence de la granulométrie, de la durée et de l'utilisation de cycles de polarisation sur le développement du conglomérat dépôt calcomagnésien/scories. Il en résulte qu'une granulométrie aléatoire représente la meilleure taille de grains. Les conglomérats sont en effet bien plus lourds dans ce cas que pour des fractions granulométriques dont la plage est bien définie. Nous avons pu montrer le rôle des scories sur le processus de formation du dépôt calcomagnésien lui-même, puisque la concentration en carbonate de calcium est plus faible en présence des granulats, avec un effet de « localisation » des zones de précipitation. En effet, les observations par MEB montrent que le CaCO_3 n'est alors présent que sur la partie externe du dépôt calcomagnésien ainsi que sur la surface des scories qui s'entourent d'une croûte carbonatée.

Concernant la durée d'essai, la masse finale de conglomérat augmente avec le temps vers des matériaux finaux plus lourds, et l'évolution de cette masse présente une variation linéaire en fonction du temps.

Enfin, nous avons terminé ce chapitre par l'étude de l'influence des cycles de polarisation. Nous avons pu observer que très rapidement, l'électrode conserve un potentiel plus cathodique que son potentiel d'abandon. De plus, malgré une masse finale variant peu, la composition des conglomérats est bien différente dans le cas des cycles. Nous obtenons en effet des dépôts dont la concentration en $CaCO_3$ varie plus que dans le cas de conglomérat formé sous polarisation continue, et ce pour une durée d'une semaine. Au final, la durée est doublée mais le coût de mise en œuvre est le même, avec pour résultat un matériau dont la concentration en carbonate de calcium est plus importante. Cela signifie que le conglomérat sera alors potentiellement plus dur dans ce cas. Il serait intéressant de poursuivre cette étude avec des durées de polarisation plus longues, afin de les comparer aux polarisations « standards ».

Bibliographie

- [1] C. Carré, «Thèse de l'université de Nouvelle-Calédonie, "Rôle de la pollution par les métaux et de leur captage par un dépôt calcomagnésien formé en volume sur acier galvanisé en eau de mer.",» Nouméa, 2017.
- [2] A. Zanibellato, «Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral.,» La Rochelle, 2016.
- [3] A. Neville et A. Morizot, «Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics.,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 243, pp. 490-502, 2002.
- [4] S. Caillère, «Contribution à l'étude des minéraux des serpentines.,» *Bulletin de la Société française de minéralogie*, vol. 59, pp. 163-326, 1936.
- [5] S. Shaoxian, J. Feifei et P. Changsheng, «Study on decomposition of goethite/siderite in thermal modification through XRD, SEM and TGA measurements.,» *Surface Review and Letters*, vol. 21, 2014.
- [6] A. Ammasi, «Effect of Heating Rate on Decomposition Temperature of Goethite Ore,» *Transactions of the Indian Institute of Metals*, n° 173, pp. 93-98, 2019.
- [7] J. L. Pérez-Rodríguez, F. Franco, V. Ramírez-Valle et A. Pérez-Maqueda, «Modification of the thermal dehydroxylation of antigorite by ultrasound treatment.,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, pp. 2-6, 2005.
- [8] M. Clément, Thèse de l'université de Montpellier, Migration des fluides issus de la déshydratation des serpentinites: une approche naturelle et expérimentale., Université de Montpellier, 2018.
- [9] H. Humble, «Cathodic protection of steel in sea water with Magnesium anodes.,» *Corrosion*, vol. 4, p. 358, 1948.

- [10] K. Akamine et I. Kashiki, «Corrosion protection of steel by calcareous electrodeposition in seawater (Part 1) - Mechanism of electrodeposition,» *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering*, vol. 51, pp. 496-501, 2002.
- [11] O. Gil, P. Refait, J. Memet et L. Seguy, «Étude des dépôts calcomagnésiens formés sur acier lors de la protection cathodique : dépôts naturels et dépôts préparés en laboratoire.,» *Journal européen d'hydrologie*, vol. 31, pp. 167-182, 2000.
- [12] H. Karoui, B. Riffault, M. Jeannin, A. Kahoul, O. Gil, M. Ben Amor et M. Tlili, «Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO₃ and Mg(OH)₂ formation.,» *Desalination*, vol. 311, pp. 234-240, 2013.
- [13] D. D. Nguyen, S. Gascoin, A. Zanibellato, C. G. Da Silva, M. Lemoine, B. Riffault, R. Sabot, M. Jeannin, D. Chateigner et O. Gil, «Role of Brucite Dissolution in Calcium Carbonate Precipitation from Artificial and Natural Seawaters,» *Cryst. Growth Des*, vol. 17, n° 14, pp. 1502-1517, 2017.
- [14] K. Tu et R. A. Cottis, «Controlling the components of calcareous deposit to protect steel structures from ALWC with DC and pulse current,» chez *National Association of Corrosion Engineers*, 2009.

Chapitre V – Stabilité du conglomérat dépôt calcomagnésien/scories après polarisation

I. <u>VIEILLISSEMENT EN MILIEU CONTROLE DU CONGLOMERAT DEPOT CALCOMAGNESIEN/SCORIES</u>	171
I.1 MECANISME DE DISSOLUTION/PRECIPITATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	171
I.2 COMPORTEMENT D'UN ECHANTILLON « TEMOIN » DE DEPOT CALCOMAGNESIEN	172
I.2.1 DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE VIEILLISSEMENT ACCELERE	172
I.2.2 EFFET SUR LE PH DE LA SOLUTION	173
I.2.3 CARACTERISATION POST-ESSAI : EVOLUTION DE LA MASSE ET DE LA COMPOSITION	177
I.3 COMPORTEMENT D'UN CONGLOMERAT FORME EN LABORATOIRE	183
I.3.1 EVOLUTION DU PH DE LA SOLUTION	183
I.3.2 EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE ET DE LA COMPOSITION DU DEPOT	185
II. <u>EXPERIENCES DE VIEILLISSEMENT <i>IN SITU</i> :</u>	190
III. <u>CONCLUSION</u>	194
BIBLIOGRAPHIE	196

Les processus de formation du conglomérat ayant été appréhendés précédemment, il nous paraissait logique de nous préoccuper de son devenir dans le temps, après l'arrêt de la polarisation. Nous nous sommes donc intéressés à cette question, avec l'objectif d'étudier un matériau dont l'une des caractéristiques principales souhaitées est la durabilité en eau de mer. Pour évaluer cette propriété, différentes expériences de vieillissement en eau de mer ont ainsi été réalisées sur les conglomérats dépôt calcomagnésien/scories formés sous polarisation en milieu contrôlé au laboratoire, mais aussi *in situ* pour évaluer la stabilité de ce matériau pour une utilisation à long terme.

I. Vieillissement en milieu contrôlé du conglomérat dépôt calcomagnésien/scories

1.1 Mécanisme de dissolution/précipitation du dépôt calcomagnésien

Nous avons vu dans le Chapitre III le comportement des scories immergées, laissées à l'abandon dans l'eau de mer. Afin de comprendre les phénomènes liés au vieillissement du conglomérat, il nous fallait tout naturellement étudier l'évolution du dépôt calcomagnésien formé dans l'eau de mer après l'arrêt de la polarisation.

Le vieillissement du dépôt calcomagnésien a déjà fait l'objet d'études, notamment par *Goreau* qui a étudié ce mécanisme de vieillissement à travers le procédé Biorock [1] et plus récemment *Zanibellato* [2]. Ce dernier a montré qu'une fois le dépôt calcomagnésien formé et laissé à l'abandon dans l'eau de mer, des réactions de dissolution/précipitation continuent de se produire.

A l'arrêt de la polarisation, l'électrolyse de l'eau qui entraînait l'augmentation du pH par la production d'ions HO^- cesse, et le dépôt calcomagnésien se retrouve donc en contact avec l'eau de mer à $pH = 8,2$. Dans ces conditions, la partie carbonatée du dépôt reste stable puisque son pH de précipitation est d'environ 8, alors que la partie brucitique va tendre à se dissoudre du fait d'un pH de précipitation compris entre 9,3 et 9,6, suivant (Eq. 33):



On observe ainsi une libération d'ions hydroxydes HO^- , ce qui entraîne localement une hausse du pH et par conséquent un déplacement de l'équilibre calcocarbonique vers les

carbonates (Eq. 34), favorisant ainsi la précipitation de $CaCO_3$ avec les ions Ca^{2+} présents dans l'eau de mer (Eq. 35).



Il a été démontré par Carré que c'est également ce processus qui conduit à la formation en strates successives de $Mg(OH)_2$ et de $CaCO_3$ du dépôt calcomagnésien en cours de polarisation [3]. La brucite, qui se forme à des pH élevés au voisinage de l'électrode métallique lors du passage du courant, se retrouve en contact avec l'eau de mer à $pH = 8,2$. Elle peut alors se dissoudre partiellement et donner lieu à la précipitation d'une strate de $CaCO_3$.

1.2 Comportement d'un échantillon « témoin » de dépôt calcomagnésien

1.2.1 Description du protocole expérimental de vieillissement accéléré

L'étude des transformations dans le temps du dépôt calcomagnésien a été réalisée en tenant compte des deux conditions suivantes : l'agitation continue de la solution pour homogénéiser le milieu, et le broyage des morceaux initiaux de dépôt afin d'augmenter la surface réactive d'échantillon au contact de la solution.

Deux paramètres ont alors été définis :

- La durée de la dissolution, définie à 1, 24, 168 et 336 heures.
- La concentration massique en échantillon, dont les valeurs sont 0,5 ; 2 et 5 $g.L^{-1}$. Afin d'atteindre ces concentrations, des masses de 500, 1000 et 2500 mg ont été introduites dans 1 L et 500 mL d'eau de mer. Ces volumes ont été doublés pour la durée de 336 heures afin de limiter les effets d'évaporation / précipitation sur les parois du bécher, bien que toutes les précautions ont été prises pour limiter ce phénomène. Les béchers ont été partiellement couverts, permettant à la fois de limiter l'évaporation mais de laisser les échanges gazeux avec l'air se produire malgré tout.

Le pH de la solution a été relevé sur toute la durée de l'essai. La solution finale a été filtrée, puis le filtrat a été mis à l'étuve pendant 24 heures à $40^\circ C$. Les masses initiales et finales ont été pesées et la composition après essai a été déterminée par ATG.

L'échantillon témoin correspond ici à du dépôt calcomagnésien formé sur acier sous une polarisation de $-300 \mu A. cm^{-2}$ au laboratoire LaSIE de La Rochelle, dont la composition a été déterminée par 4 mesures ATG. Il est composé à $54 \pm 2 \%$ de brucite pour $46 \pm 2 \%$ de carbonate de calcium. Cette composition correspond aux résultats que nous avons obtenus pour un dépôt calcomagnésien formé sur acier galvanisé pour une densité de courant de $-440 \mu A. cm^{-2}$ imposée pendant 4 semaines (Chapitre IV).

1.2.2 Effet sur le pH de la solution

Comme mentionné en introduction de ce chapitre, la dissolution de la brucite entraîne une libération d'ions hydroxydes, dont l'effet sur la solution d'eau de mer est une augmentation du pH de cette solution. Un suivi pH-métrique a donc été mis en place à différents intervalles selon la durée de dissolution, et les résultats sont présentés sur la Figure 107 ci-dessous. Chaque durée (60 minutes, 24, 168 et 336 heures) correspond à une expérience différente, ce qui permet de tester la reproductibilité des temps cours.

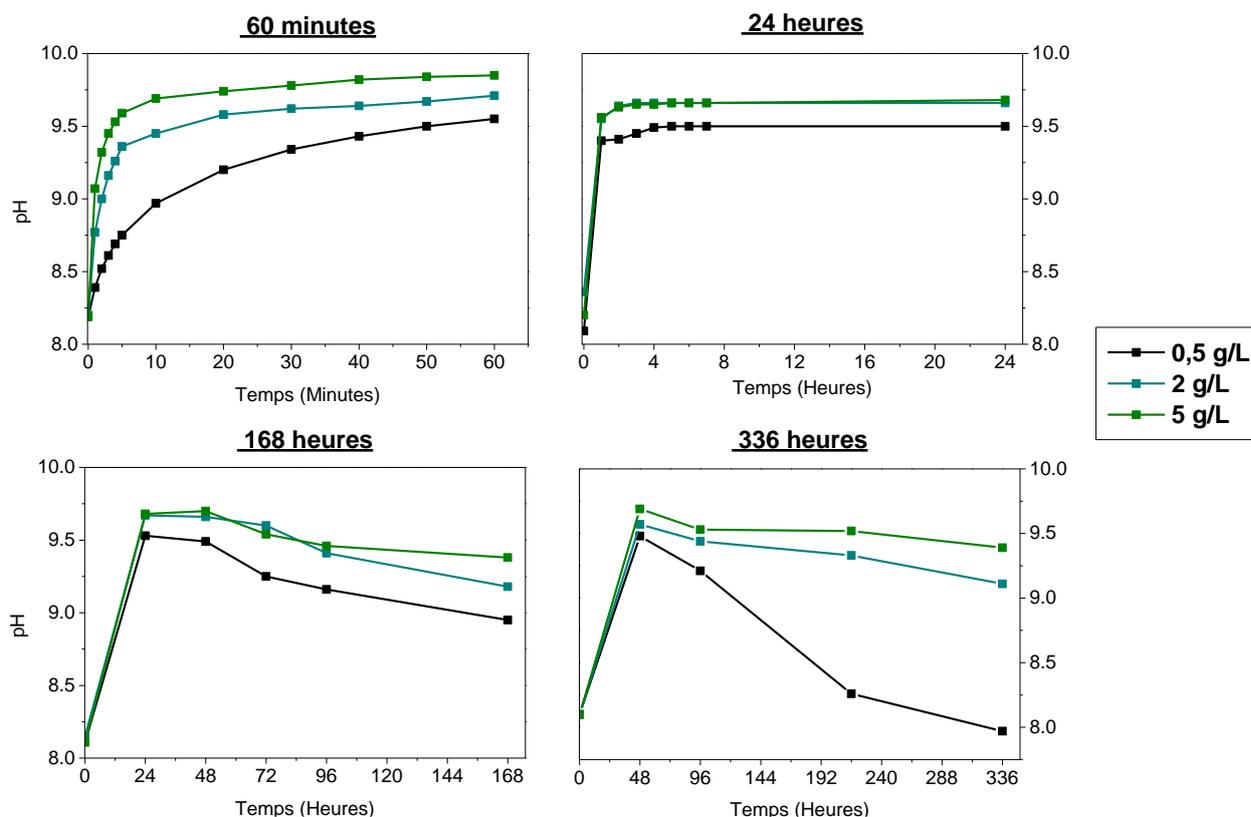
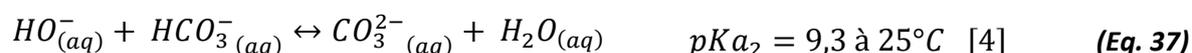
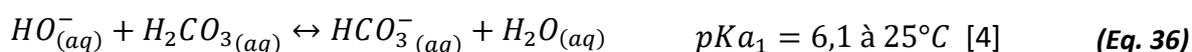


Figure 107. Evolution du pH des différentes solutions en fonction du temps de dissolution en EDMN, pour des concentrations du témoin en dépôt calcomagnésien de 0,5 ; 2 et 5 g/L.

Dans un premier temps, l'essai de 60 minutes a été suivi toutes les minutes pendant 5 minutes, puis toutes les 10 minutes à partir de 10 minutes. On observe une nette augmentation du pH dès les premiers instants de l'essai, particulièrement pour les concentrations de 2 et 5 $g.L^{-1}$, dont les valeurs atteignent respectivement 9,36 et 9,6 après 5 minutes d'agitation, soit plus de 1 point de valeur de pH par rapport à la valeur initiale de 8,2. Après 10 minutes, l'augmentation du pH est beaucoup moins importante, et commence à se stabiliser autour de 9,7. Pour la solution à 0,5 $g.L^{-1}$, la cinétique est moins importante, l'augmentation de pH après 5 minutes étant de 0,55, mais la valeur finale tend à rejoindre le pH de fin d'essai des concentrations à 2 et 5 $g.L^{-1}$.

D'après ces premières observations, nous pouvons supposer que la dissolution de la brucite semble avoir lieu très rapidement puisque la valeur du pH évolue dès les premiers moments de l'essai.

La deuxième série correspond à une durée de 24 heures, où les valeurs de pH ont été relevées toutes les heures jusqu'à 8 heures. Ici, on observe logiquement que dès la première mesure, le pH atteint environ les valeurs finales observées pour l'essai de 60 minutes. Le pH de la solution à 0,5 $g.L^{-1}$ étant de 9,4, et ceux des concentrations 2 et 5 $g.L^{-1}$ sont quasi identiques (9,55 et 9,56). Le pH reste ensuite stable jusqu'à la fin de l'essai. Cette valeur signifie probablement le pH d'équilibre de la brucite. Par contre, il est possible que cette dissolution de la brucite se poursuive du fait de la consommation des ions HO^{-} et des ions HCO_3^{-} (Eq. 36) et (Eq. 16).



Pour l'avant-dernière série, dont la durée est de 168 heures, les mesures ont été effectuées toutes les 24 heures durant les quatre premiers jours. Après les 24 premières heures, le pH est identique à celui de l'essai précédent, à savoir 9,5 pour la concentration de 0,5 $g.L^{-1}$ et 9,67 pour les concentrations de 2 et 5 $g.L^{-1}$. Le plateau observé précédemment se poursuit ensuite après 48 heures d'essai, puis finalement, l'ensemble des solutions voient leur pH décroître dès le troisième jour d'essai, et ce jusqu'au 168 heures d'agitation. Les pH finaux

sont ainsi de 8,95 ; 9,18 et 9,38 pour les concentrations initiales 0,5, 2 et 5 $g.L^{-1}$ respectivement. Il semble donc que ce n'est plus l'équilibre de la brucite dans l'eau de mer qui gouverne le pH, mais plutôt l'équilibre calcocarbonique. Le pH diminue lentement au cours du temps, du fait de la précipitation de $CaCO_3$, qui consomme les ions CO_3^{2-} . On aura alors un déplacement de l'équilibre calcocarbonique (Eq. 34), consommant les ions HO^- . Cette consommation sera d'autant plus importante que leur production par la dissolution de la brucite sera ralentie ou finie si toute la brucite est consommée.

Enfin, la dernière série correspond à 336 heures d'essai, soit 2 semaines. Les résultats sont ici similaires à ce que nous avons déjà observé précédemment, à savoir une augmentation du pH entre 0 et 48 heures, correspondant aux étapes d'augmentation dans les 2-3 premières heures, puis à la stabilisation du pH jusqu'à 48 heures. Puis, faisant suite à cette augmentation après 2 jours, le pH diminue ensuite jusqu'à la fin de l'essai, pour atteindre 9,11 et 9,39 pour les solutions à 2 et 5 $g.L^{-1}$. Le pH de la solution à 0,5 $g.L^{-1}$ atteint quant à lui une valeur de 7,97, soit un pH inférieur à celui initial. Bien que suivant la même tendance, la diminution du pH avec le temps semble ici plus rapide que celle observée pour l'essai à 168 heures. Nous n'avons pas d'explication claire de ce résultat, mais on peut se demander si le fait d'avoir doublé les masses de dépôt et le volume aurait un lien.

L'ensemble de ces résultats permet de proposer le mécanisme suivant. Dès les débuts de la mise en solution et de l'agitation, le pH croît rapidement et prend plus de 1 point pH, pour atteindre des valeurs supérieures à 9,5. Cela signifie que la brucite présente dans le dépôt calcomagnésien semble rapidement se dissoudre en solution, donnant lieu à une libération d'ions hydroxydes.

Suite à cette première étape, le pH va se stabiliser jusqu'à environ 48 heures après le début de l'expérience à une valeur correspondant au pH de dissolution de la brucite, situé entre 9,3 et 9,5 [5] [6]. Durant cette période où le pH n'augmente plus, la dissolution de la brucite est probablement ralentie ou la brucite est épuisée et se trouve alors en probable compétition avec l'équilibre calcocarbonique, puisque le pH mesuré de 9,3 correspond au pK_2 de cet équilibre [7] (Figure 108). Le ralentissement de la dissolution de la brucite, s'il en reste présent en solution pourrait être lié à la précipitation de calcaire. En effet, *Zanibellato* a pu constater que lorsqu'il immergeait des morceaux de brucite en eau de mer, le pH augmentait que très

doucement, car ceux-ci s'étaient recouvert de $CaCO_3$ [2]. Le calcaire, en précipitant semblait « encapsuler » la brucite et ainsi ralentir sa dissolution. Dans notre cas, bien que les échantillons aient été broyés, ce même processus peut également se produire autour des plus gros grains restant de brucite, ralentissant leur dissolution. Ainsi, le pH varie peu, les ions HO^- issus de la dissolution étant consommés pour déplacer l'équilibre calcocarbonique vers la production d'ions carbonates CO_3^{2-} .

Enfin, la dernière étape est une diminution progressive du pH des différentes solutions. En effet, les ions CO_3^{2-} présents contribuent à la formation de $CaCO_3$ avec les cations calcium de l'eau de mer, induisant une consommation des ions hydroxydes plus importante que leur formation. Une autre piste expliquant cette diminution du pH lors de cette dernière étape a été mentionnée par *Zanibellato* [2], et serait provoquée par la dissolution du CO_2 ambiant dans la solution, processus entraînant une acidification de la solution.

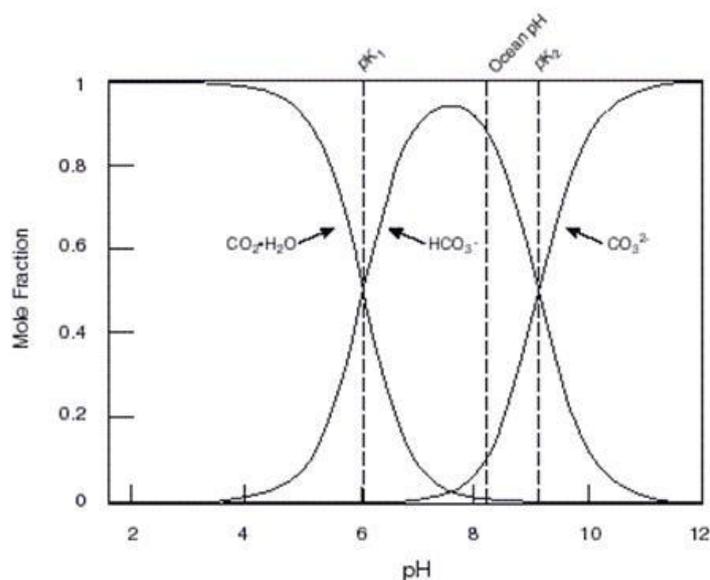
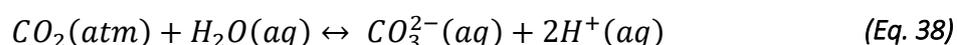


Figure 108. Evolution de la concentration en mole des espèces présentes dans l'équilibre calcocarbonique en fonction du pH de l'eau de mer.

Dans ses expériences, *Zanibellato* a considéré que l'équilibre calcocarbonique permettait la régénération des ions hydrogénocarbonates/carbonates grâce à l'échange avec le CO_2 atmosphérique.



I.2.3 Caractérisation post-essai : évolution de la masse et de la composition

Suite à l'essai précédent, la solution finale est filtrée, permettant la précipitation des particules en suspension. Après une étape de séchage à l'étuve, la poudre ainsi obtenue est pesée puis comparée à la masse initiale de dépôt calcomagnésien. Les résultats de ces mesures sont présents dans le Tableau 27, où la différence entre masse initiale et masse finale est représentée par Δm , exprimée en gramme (g) et en pourcentage massique par rapport à la masse initiale. L'évolution de ce Δm en fonction de la durée d'essai a été tracé Figure 109.

Concentration ($g.L^{-1}$)	Durée (heures)	$\Delta m(mg)$	Δm (% <i>massique</i>)
0,5	1	-110	-22
	24	112	22
	168	136	27
	336	136	27
2	1	-18	-2
	24	16	2
	168	41	4
	336	140	7
5	1	-50	-2
	24	-23	-1
	168	-35	-1
	336	-114	-2

Tableau 27. Résultats de la différence de masse Delta m (en mg et en % massique) des filtrats des solutions contenant du dépôt calcomagnésien selon la durée d'essai.

Sur la Figure 109, on remarque que pour la première durée de 1 heure, chacune des 3 poudres présente une masse finale plus faible que la masse initiale (représentée par les pointillés). D'après le Tableau 27, la différence est de -2% pour les poudres issues des concentrations 2 et $5 g.L^{-1}$, et de -22% pour la poudre de concentration $0,5 g.L^{-1}$, soit près d'un quart de la masse initiale. Ces baisses correspondent en majorité à la dissolution de la brucite dès les

premiers instants de l'essai s'accompagnant en parallèle d'une importante augmentation de pH.

Concernant les poudres obtenues après 24 heures, la tendance s'inverse. On observe ainsi une perte plus limitée pour la concentration surtout pour la solution à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ et en moindre mesure pour la solution à 2 g.L^{-1} . Ainsi, dès 24h, on observe pour la solution à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ une augmentation d'environ 22 % de la masse initiale et qui continue à légèrement augmenter ensuite. Cet effet est beaucoup moins marqué pour la solution à 2 g.L^{-1} , mais la masse augmente également avec le temps d'immersion. En revanche, la solution à 5 g.L^{-1} , ne semble pas présenter de gain de masse avec la durée d'immersion.

Ainsi, après 24h la masse des dépôts augmentent très vite et croissent plus doucement ensuite. Cet effet se traduit par un plateau sur les courbes de la figure 3. Le début de ce plateau semble coïncider avec l'équilibre de pH observé en première partie. *Zanibellato* avait déjà observé que le calcium semblait vite être l'élément limitant ces réactions de précipitations [2]. Nous allons tenter de comprendre ceci à travers l'analyse des compositions finales des poudres.

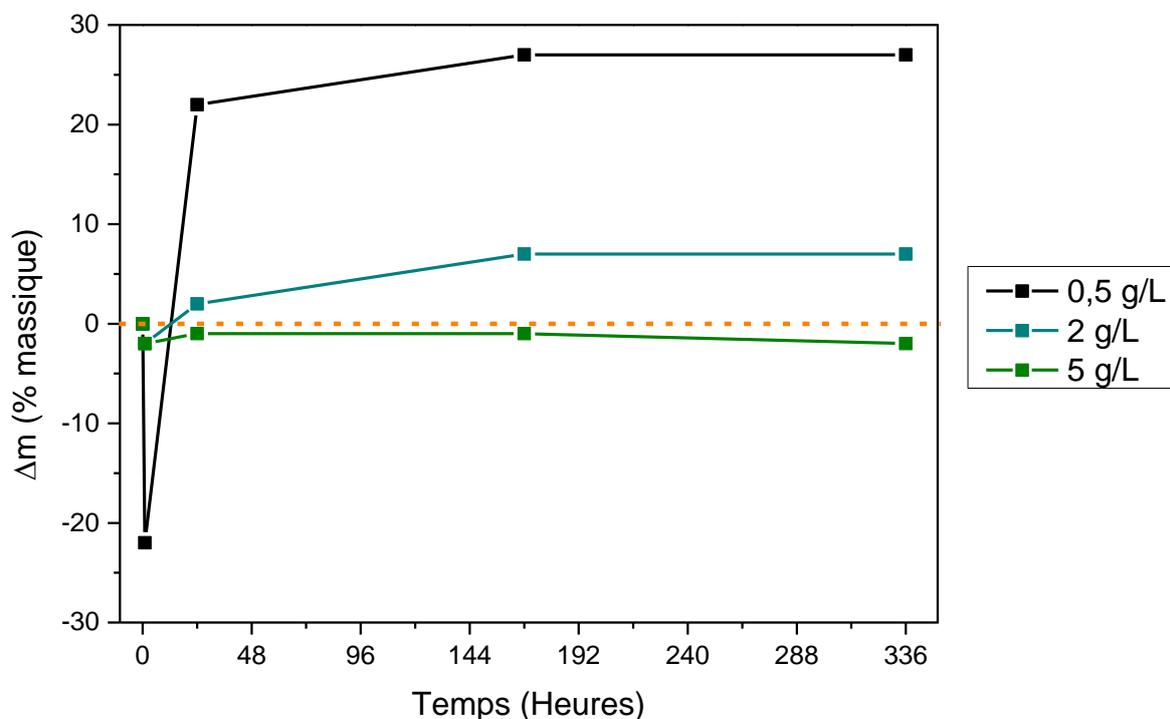


Figure 109. Evolution de la perte de masse Δm (en % massique) en fonction de la durée d'essai (en heures) pour les concentrations en dépôt calcomagnésien de 0,5; 2 et 5 g/L.

Ces compositions sont reportées dans le Tableau 28, qui résume la concentration massique en carbonate de calcium et en hydroxyde de magnésium, et le cas échéant, la masse de carbonate de calcium précipitée et la masse de brucite dissoute. La précipitation correspond à la différence entre la masse de $CaCO_3$ finale et la masse de $CaCO_3$ initialement introduite, et il en va de même avec la masse de brucite dissoute. Pour rappel, l'échantillon témoin présente une composition de 46 ± 2 % en calcium pour 54 ± 2 % de magnésium.

L'évolution de la concentration en carbonate de calcium en fonction du temps a été tracé pour nos trois concentrations (Figure 110) afin d'observer l'impact de la dissolution sur la composition finale.

Concentration ($g \cdot L^{-1}$)	Durée (heures)	Concentration en $CaCO_3$ (%)	Concentration en $Mg(OH)_2$ (%)	Masse de $CaCO_3$ Précipitée (mg)	Masse de $Mg(OH)_2$ Dissoute (mg)
Témoin	-	46	54	-	-
0,5	1	62	38	10	120
	24	80	20	262	150
	168	88	12	331	195
	336	95	5	371	235
2	1	55	45	84	102
	24	66	34	215	199
	168	72	28	290	249
	336	77	23	722	582
5	1	58	42	273	323
	24	60	40	338	361
	168	61	39	354	389
	336	63	37	786	900

Tableau 28. Concentration en $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$ après filtration de la solution (en %), et calcul des masses de $CaCO_3$ précipitées et $Mg(OH)_2$ dissoutes selon la durée de l'essai.

La Figure 110 résume le tableau ci-dessus, et met en avant l'évolution de la concentration en calcium. Premier fait notable, dès la première heure de dissolution, la composition du dépôt calcomagnésien varie très fortement, avec des augmentations en $CaCO_3$ de 9 à 16 %. Par contre, il se dissout une grande quantité de brucite mais la masse de brucite dissoute est beaucoup plus importante que la quantité de calcium précipité, justifiant une variation de masse négative (voir tableau 1). C'est particulièrement le cas pour la concentration de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, où la perte de masse de 22 % s'explique par une masse de 120 g de brucite dissoute pour une précipitation en carbonate de calcium d'environ 10 g. Cet effet est moins marqué pour des concentrations initiales plus grandes (2 et 5 g.L^{-1}). Cela signifierait que malgré une perte de masse significative et un pH en forte augmentation (cf. 1.2.2), des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont présents en quantité suffisante et dans de bonnes conditions expérimentales, pour permettre une précipitation quantifiable de $CaCO_3$.

Pour une durée plus longue d'un jour, la tendance est identique : la concentration en carbonate de calcium continue d'augmenter, avec un effet plus marqué à faibles concentrations. La concentration en carbonates dans la solution $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ passe ainsi de 46 % à 80 % après 24 heures, soit une précipitation de 262 g de $CaCO_3$. Notons que cette masse correspond à la moitié de la masse initiale (ici 500 g). Les solutions à 2 et 5 g.L^{-1} contiennent quant à elle 66 et 60 % de carbonate de calcium en fin d'essai. La concentration volumique initiale semble donc mettre en évidence un effet de limitation, probablement due à la quantité d'ions calcium disponible dans le milieu.

Pour les deux dernières durées, la concentration en calcium continue de croître pour 0,5 et 2 g.L^{-1} , mais avec des cinétiques beaucoup moins importantes. Dans le cas de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, elle passe ainsi de 80 à 88 % après 168 heures, puis à 95 % après 336 heures. Cela signifie que la quasi-totalité de la brucite a été dissoute pour permettre la précipitation de carbonate de calcium. Pour la solution à 2 g.L^{-1} , la concentration de $CaCO_3$ est de 72 % à 168 heures et 77 % à 336 heures, soit une très légère augmentation. Enfin, la composition de la poudre filtrée à 5 g.L^{-1} évolue très peu entre 1 h et 336 heures par rapport à la composition du dépôt calcomagnésien initial. Le phénomène de limitation observé par *Zanibellato* est ici mis en avant par la présence de cet équilibre.

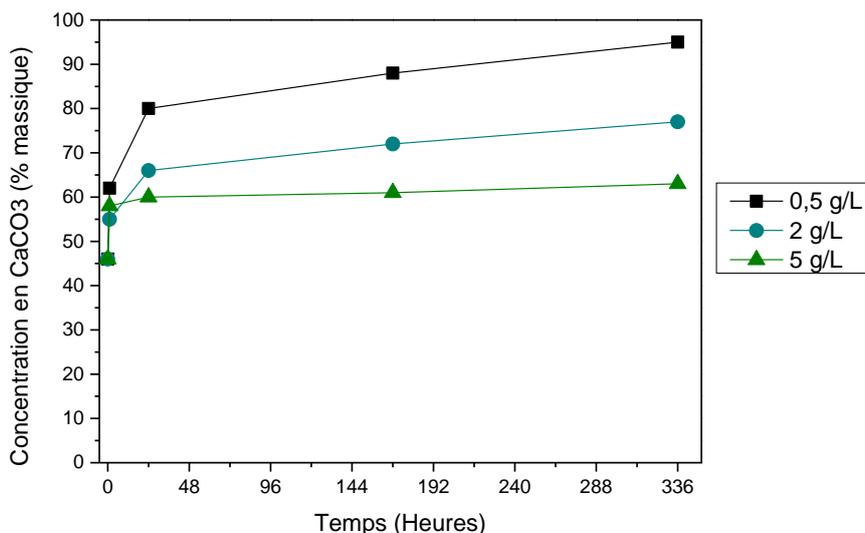


Figure 110. Evolution de la concentration de $CaCO_3$ (en % massique) en fonction de la durée pour des concentrations en dépôts calcomagnésien de 0,5; 2 et 5 g/L.

Néanmoins, dans le cas des expériences menées par *Zanibellato*, le calcium était le réactif limitant dans la formation du $CaCO_3$, ce qui ne semble pas être notre cas ici. Si l'on considère une concentration en $[Ca^{2+}] = 430 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ dans l'eau de mer naturelle, la masse potentielle de $CaCO_3$ à précipiter atteint une valeur maximale de 1075 mg. Or, nous obtenons une masse maximale de 393 grammes dans le cas des expériences à $5 \text{ g} \cdot L^{-1}$ après 336 heures.

Or dans notre cas, nous avons fait le choix de couvrir nos solutions afin d'éviter tout phénomène d'évaporation, ce qui entraîne une limitation des échanges avec le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère, et donc limite le maintien de l'équilibre calcocarbonique. La Figure 111 suivante montre la baisse de la concentration en CO_2 atmosphérique à mesure que le pH d'une solution d'eau distillée augmente pour un système fermé [8] [9]. Il est donc possible que selon nos conditions, les ions hydrogénocarbonates et plus particulièrement les ions carbonates, soient limitants dans la précipitation de $CaCO_3$.

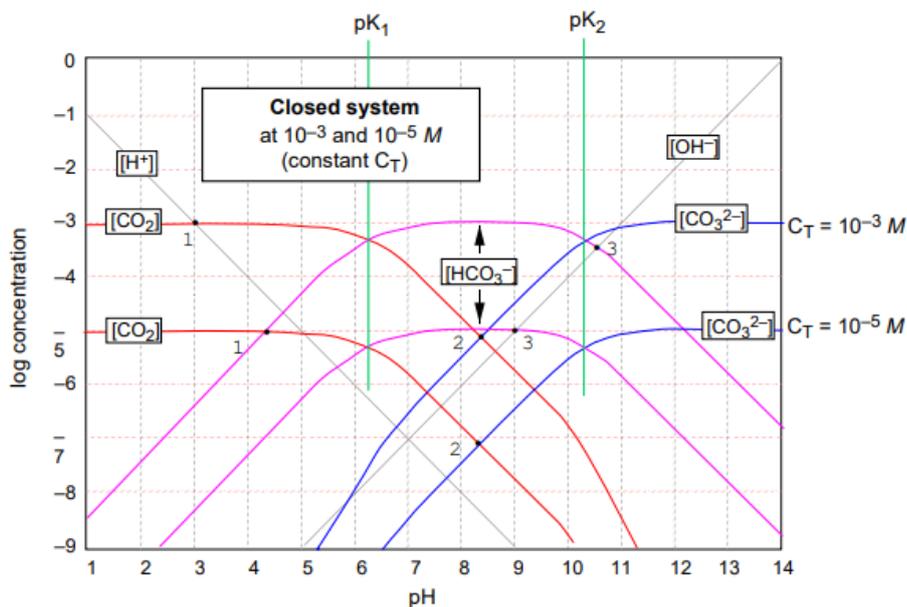


Figure 111. Evolution de la concentration logarithmique du CO_2 dissout en solution d'EMDN dans un milieu clos (courbes rouges) en fonction du pH de la solution [8].

Si l'on estime que la concentration cumulée de ces ions est de $[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 150 \text{ mg} \cdot L^{-1}$, la quantité maximale de carbonate de calcium pouvant précipiter devient 250 mg , ce qui semble montrer que les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sont limitants si aucun apport de CO_2 ne vient rétablir l'équilibre calcocarbonique. Pourtant, cette valeur de 250 mg est dans plusieurs cas dépassée, ce qui peut être expliqué par les mesures de pH, qui obligent à découvrir les solutions à l'air libre. Afin d'atteindre une certaine stabilité, ces mesures prennent plusieurs minutes, ce qui pourrait être suffisant pour permettre un échange de CO_2 atmosphérique avec la solution, permettant à nouveau un déplacement de l'équilibre calcocarbonique dans le sens des carbonates. Le pH élevé de la solution, ainsi que l'agitation, favorisent alors la dissolution du dioxyde de carbone [10].

Ainsi, nous n'observons pas les mêmes tendances que *Zanibellato* lors de nos essais de dissolution. Cela peut être dû à un échantillon de départ différent, puisque dans notre cas, le rapport $\frac{CaCO_3}{Mg(OH)_2}$ est d'environ 1, alors qu'il est égal à 0,07 pour *Zanibellato*. Cette différence induit une quantité de brucite moins importante dans notre cas, et donc des résultats sensiblement divergents.

1.3 Comportement d'un conglomérat formé en laboratoire

Pour cette deuxième série d'expériences, nous avons suivi le même protocole expérimental décrit dans 1.2.1, à la différence que nous avons étudié cette fois l'évolution dans le temps d'un conglomérat dépôt calcomagnésien/scories. Ce dernier est formé après 3 mois de polarisation, sous une densité de courant de $-350 \mu A \cdot cm^{-2}$. Pour ces essais, les béchers n'ont pas été recouvert, afin d'observer l'influence du CO_2 atmosphérique sur l'équilibre calcocarbonique.

1.3.1 Evolution du pH de la solution

De la même manière que pour les échantillons témoins, le pH des solutions contenant le conglomérat broyé a été suivi tout au long de la dissolution. Les graphes de la Figure 112 correspondent à l'évolution de ce pH en fonction de la durée de l'essai.

De manière générale, on observe dans le cas du conglomérat, des phénomènes identiques à ceux observés avec les échantillons témoins :

- De 0 à 10 minutes, le pH croît rapidement, passant de 8,2 à 9 ; 9,6 et 9,8 pour nos trois concentrations de 0,5 ; 2 et 5 $g \cdot L^{-1}$. En comparaison avec les solutions témoins, nous obtenons les mêmes valeurs à $\pm 0,1$ point de pH.
- De 2 à 8 heures, le pH n'augmente plus et se stabilise à des valeurs légèrement inférieures à celles obtenues après 1 heure.
- Après cette phase d'équilibre, le pH redescend progressivement, atteignant sa valeur initiale de 8,2 à environ 96 heures dans le cas de la solution à 0,5 $g \cdot L^{-1}$. Il est de 8,5 pour la solution à 2 $g \cdot L^{-1}$ et d'environ 8,8 pour la solution la plus concentrée.

Ainsi dans le cas de l'échantillon à 0,5 $g \cdot L^{-1}$, la valeur du pH final est identique à celui obtenu avec l'échantillon témoin de même concentration ($\approx 8,2$). Pour les solutions plus concentrées, le pH décroît plus vite et vers des valeurs plus faibles que les échantillons témoins. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées expliquant ces résultats :

- Premièrement, la quantité de brucite est bien moindre dans le cas du conglomérat. En effet, même si la composition du dépôt calcomagnésien contient plus de $Mg(OH)_2$ en proportion (86 % contre 56 % dans le cas des échantillons témoins), sa masse finale est moins importante de par la présence des scories, qui constituent environ 70 % de

la masse totale de conglomérat introduite en solution. De ce fait, la quantité d'ions hydroxydes libérés ne seraient pas suffisantes pour un maintien à un pH élevé.

- Les scories sont la cause de notre seconde hypothèse, puisque celles-ci jouent potentiellement un effet tampon sur le pH de la solution, comme nous avons pu l'observer Chapitre III. L'augmentation soudaine viendrait d'une part de la dissolution de la brucite en ions HO^- , et d'autre part de l'effet tampon des scories, accentué par l'agitation et la finesse de la poudre (augmentation de la surface active de la scorie suite au broyage). Le pH dépasserait la valeur tampon de 8,5 des scories grâce aux ions hydroxydes, mais l'importante concentration de scorie couplée à la précipitation de $CaCO_3$ entraînerait sa baisse, plus importante et légèrement plus rapide dans le cas du conglomérat.
- Enfin, les béchers n'étant pas couverts, la dissolution du CO_2 ambiant pourrait agir sur l'équilibre calcocarbonique en acidifiant le milieu, accentuant ainsi la baisse progressive du pH.

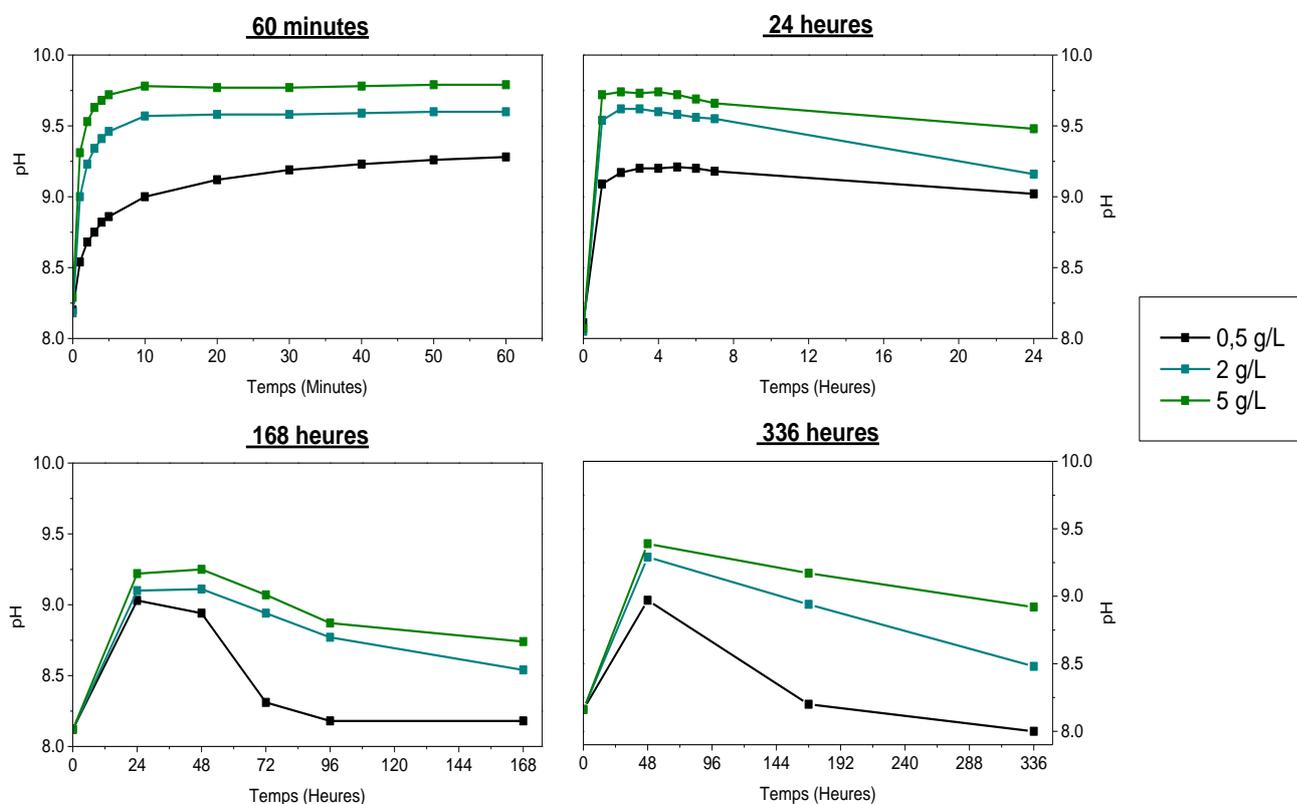


Figure 112. Evolution du pH des différentes solutions en fonction du temps de dissolution en EDMN, pour des concentrations en conglomérat de 0,5 ; 2 et 5 g/L.

I.3.2 Evolution de la perte de masse et de la composition du dépôt

La perte de masse, déterminée à partir du filtrat de la solution, est représentée dans le Tableau 29 par une perte en gramme et en pourcentage massique. L'évolution de celle-ci a été tracée (Figure 113) en fonction de la durée de l'essai.

Concentration ($g \cdot L^{-1}$)	Durée (heures)	Δm (mg)	Δm (% massique)
0,5	1	-95	-38
	24	-41	-8
	168	56	11
	336	67	13
2	1	6	1
	24	55	6
	168	130	7
	336	241	12
5	1	-22	-1
	24	0	0
	168	181	7
	336	228	5

Tableau 29. Résultats de la différence de masse Delta m (en mg et en % massique) des filtrats des solutions contenant du conglomerat selon la durée d'essai.

Tout comme pour les échantillons témoins, le filtrat présente une perte de masse plus ou moins importante après la première heure de dissolution. L'échantillon de $0,5 \text{ g} \cdot L^{-1}$ présente ainsi un Δm de -38% par rapport à sa valeur initiale, tandis que celle-ci est moins marquée à $5 \text{ g} \cdot L^{-1}$ (-1%) et absente dans la solution à $2 \text{ g} \cdot L^{-1}$ puisqu'elle enregistre un léger gain de masse (1%). Nous obtenions à peu près la même configuration avec les échantillons témoins, avec une importante perte de masse pour la plus faible concentration (-22%) et des pertes moins marquées aux concentrations plus élevées (-2%).

Après 24 heures de dissolution, l'ensemble des valeurs augmentent. Une perte de masse de -8% est toujours à noter pour $0,5 \text{ g} \cdot L^{-1}$, mais beaucoup moins importante que dans les

premiers instants. Un gain de masse plus important apparaît pour 2 g.L^{-1} , soit 6 % contre 1 %. De son côté, la solution à 5 g.L^{-1} ne présente aucune perte de masse.

A 168 heures, soit une semaine, l'ensemble des solutions affichent un gain de masse supérieur ou égal à 7 %. Mentionnons l'échantillon $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ qui passe ici d'une perte de 8 % à un gain de 11 %. Pour terminer, les valeurs augmentent légèrement à 336 heures pour $0,5$ et 2 g.L^{-1} , et elles semblent s'équilibrer, voir être moins importante à 5 g.L^{-1} .

En comparaison avec les échantillons témoins, les gains de massent observées ici semblent être plus regroupées. A la fin de l'essai, ce gain pour la solution à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ est moins élevé (13 % contre 27 %), mais les solutions de 2 et 5 g.L^{-1} affichent elles, des gains au contraire plus élevée que pour les témoins (12 et 5 % contre 7 et -2 %).

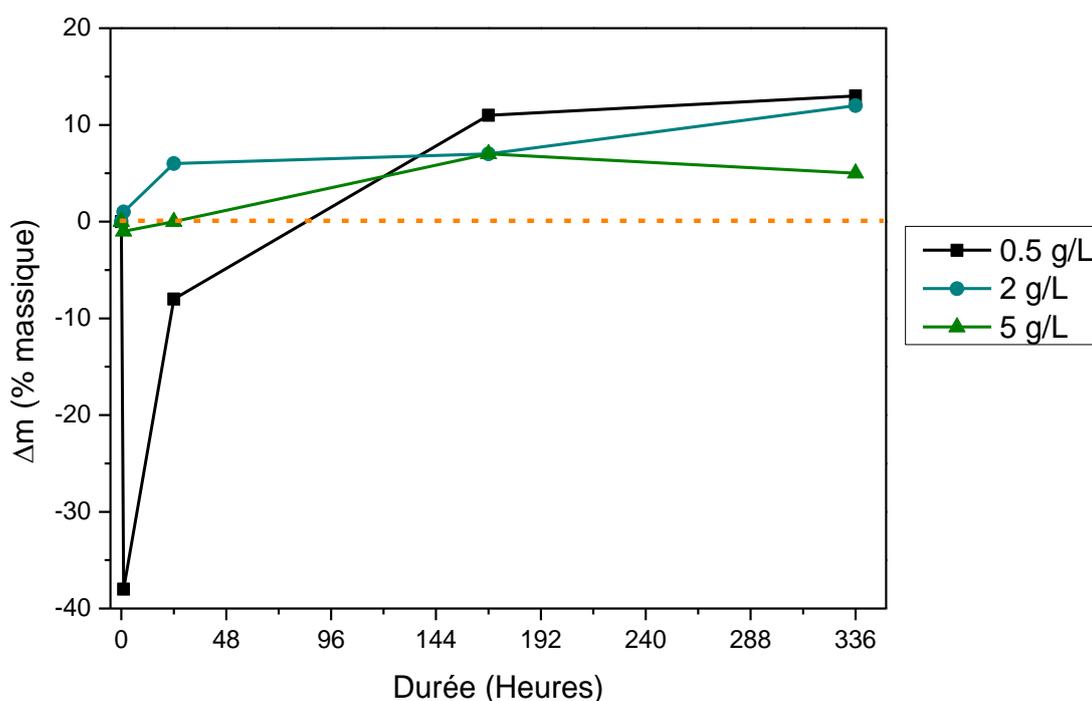


Figure 113. Evolution de la perte de masse Δm (en % massique) en fonction de la durée d'essai (en heures) pour les concentrations en conglomérat de 0,5; 2 et 5 g/L.

La composition du dépôt calcomagnésien a également été suivie dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment afin de comprendre les variations de masse précédentes. Les concentrations en CaCO_3 et Mg(OH)_2 déterminées par ATG sont reportées dans le Tableau 30 ci-dessous. Du fait de la présence de scorie, les masses en carbonates de calcium précipités et en brucite dissoute ne peuvent pas être déterminées ici.

Concentration ($g.L^{-1}$)	Durée (heures)	Concentration en $CaCO_3$ (%)	Concentration en $Mg(OH)_2$ (%)
Témoin	-	14	86
0,5	1	34	66
	24	80	20
	168	96	4
	336	96	4
2	1	40	60
	24	52	48
	168	72	28
	336	71	29
5	1	29	71
	24	37	63
	168	51	49
	336	51	49

Tableau 30. Concentration en $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$ des filtrats des solutions de conglomerats en fonction de la durée de l'essai.

La Figure 114 montre l'évolution de la masse en $CaCO_3$ en fonction de la durée d'essai. On observe ici une rapide augmentation de celle-ci entre le début et 1 heure de dissolution en solution pour nos trois échantillons. Cette augmentation est doublée dans l'ensemble des cas, avec une concentration en calcium dans le dépôt calcomagnésien de 34, 40 et 29 % alors qu'elle n'est que de 14 % avant la mise en solution. Cela était déjà le cas pour nos échantillons témoins.

Au bout de 24 heures, la différence de composition est d'autant plus importante que la concentration initiale en conglomerat est faible. On obtient ainsi une concentration en calcium de 80 % pour la solution à $0,5 g.L^{-1}$, ce qui était déjà le cas de l'échantillon témoin.

Après 168 heures, la concentration en carbonate de calcium a continué de croître, alors que la différence de concentration en $CaCO_3$ entre les différentes concentrations volumiques est restée plus ou moins identique. La concentration en calcium à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ est alors de 96 %, elle est 72 % pour 2 g.L^{-1} et de 51 % pour 5 g.L^{-1} . Ces concentrations resteront constantes malgré une semaine d'essai supplémentaire, ce qui semble à nouveau mettre en avant la présence d'un élément limitant la précipitation.

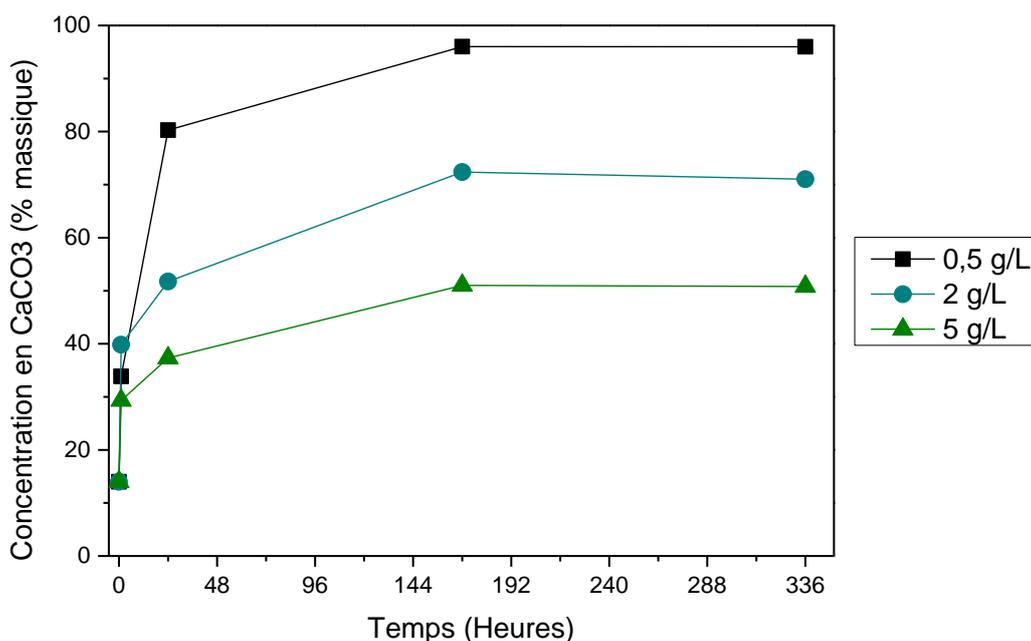


Figure 114. Evolution de la concentration de $CaCO_3$ (en % massique) en fonction de la durée pour des concentrations en conglomérat de 0,5; 2 et 5 g/L.

De la même manière que pour les échantillons témoins, la concentration en calcium augmente rapidement, en parallèle de l'importante augmentation du pH de la solution. Cette cinétique diminue ensuite, et la concentration atteint un palier d'équilibre à partir de 168 heures, déjà observé pour les témoins où le tarissement en ions HCO_3^- et CO_3^{2-} semblaient en être la cause. Les valeurs de concentration en calcium dans le dépôt sont d'ailleurs très proches entre échantillons témoins et conglomérat, ce qui tendrait à démontrer que la scorie ne présente aucune influence sur la précipitation de carbonate de calcium.

Au contraire, on observe un effet identique d'équilibre, signe d'un réactif limitant. Ici, il peut difficilement s'agir des ions carbonates puisque les béchers sont laissés à l'air libre, permettant la régénération de ces ions. Tentons d'exprimer cela à travers l'évaluation des masses de carbonate de calcium formées. Pour cela, prenons les solutions de 2 g.L^{-1} à 24 et

168 heures. La différence de concentration en calcium entre valeur initiale à t_0 et la valeur à une durée t est de :

$$\Delta Ca = m_t(Ca) - m_{t_0}(Ca)$$

Où :

- $m_{t_0}(Ca) = m_{initiale} \times [P_{DC}]_{initiale} \times [CaCO_3]_{t_0}$ et $m_t(Ca) = m_t \times [P_{DC}]_t \times [CaCO_3]_t$
- $[P_{DC}]$ correspond à la proportion de dépôt calcomagnésien dans le conglomerat
- $[CaCO_3]$ correspond à la proportion en carbonate de calcium dans le dépôt calcomagnésien

Durée (heures)	Masse m (mg)	Proportion de dépôt C_{DC} (% <i>massique</i>)	Concentration en carbonate de calcium $[CaCO_3]$ (% <i>massique</i>)	ΔCa (mg)
0	500	26,7	14	154
24	556	35	52	
0	2000	26,7	14	418
168	2130	32	72	

Tableau 31. Résultats de la détermination en réactif limitant pour la dissolution du conglomerat en milieu ouvert.

D'après les résultats du Tableau 31, on observe que la masse de calcium qui a précipité est d'environ 154 mg après 24 heures de dissolution, ce qui est encore loin de la masse de calcium disponible de 430 mg par litre d'eau de mer.

Dans le second cas, la masse de calcium obtenue après 168 heures est de 418 mg, ce qui est très proche de la masse maximale disponible. Nous pouvons ici supposer que la totalité du calcium a été consommé, entraînant l'arrêt de la précipitation de carbonates, d'où l'équilibre observé précédemment. Les ions hydrogénocarbonates et carbonates ne faisant pas défaut ici, le calcium est donc bien un réactif limitant dans ces conditions.

Il est intéressant de mettre en avant que la présence ou non de couvercle semble sensiblement changer le réactif limitant dans notre cas, mais que la composition finale présente peu de différences en présence de scories. Enfin, les résultats des concentrations de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ montrent que la quasi-totalité de la brucite se « transforme » en carbonate de calcium si aucun réactif ne limite cette transformation. Bien qu'il s'agisse ici de poudre, la transposition de ce phénomène pour des matériaux à l'état de bloc est tout à fait envisageable, même si on s'attend à une dissolution de la brucite interne beaucoup plus lente. C'est ce que nous allons explorer dans le point II suivant qui traite du vieillissement du conglomérat en conditions réelles.

II. Expériences de vieillissement *in situ* :

Le comportement du conglomérat en milieu naturel et de manière non-accélérée a été observé dans cette dernière partie, pour évaluer l'évolution dans les conditions les plus proches de la réalité.

Pour cela, des échantillons de conglomérats dépôt calcomagnésien/scories sont formés au préalable en laboratoire en polarisant des grilles d'acier galvanisé plongées dans l'eau de mer pendant 4 semaines. 4 densités de courant, identiques à celles utilisées dans le Chapitre IV, ont été imposées : $-220 / -440 / -660 / -880 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Une fois constitués, ils sont immergés dans un volume d'eau de mer naturelle de l'ordre de 100 L. Ces réservoirs d'EDMN sont situés à l'Aquarium des Lagons de Nouméa, puisque leurs locaux permettent, outre la protection contre les aléas environnementaux qu'ils procurent, de mettre en place un flux permanent d'eau de mer, utile pour dispenser un renouvellement constant de la solution afin d'éviter tout réactif limitant. Ce flux impose également un maintien du pH de la solution grâce à un effet tampon de l'eau de mer. Les conglomérats ont été pesés avant immersion sur des durées allant de 8 et 14 mois. Une fois la durée voulue atteinte, les échantillons sont nettoyés à l'eau distillée pour supprimer au mieux les sels de la surface, séchés à l'étuve à 40°C pendant 24 heures pour supprimer l'eau résiduelle et enfin pesés.

Du fait de la longue durée du vieillissement ici mis en place, la différence de masse et la composition du dépôt calcomagnésien sont les seuls paramètres observés. Le Tableau 32 ci-dessous résume ces données. A l'instar des échantillons sous forme de poudre de la partie

précédente, nous observons ici aussi une prise de masse des conglomérats, mais beaucoup moins importante. Ainsi, la prise de masse n'est que de quelques centaines de milligrammes après 8 et 14 mois, soit à peine 3 à 4 % de la masse initiale.

Densité de courant ($-\mu A. cm^{-2}$)	Temps (mois)	Δm (mg)	Δm (% <i>massique</i>)	Proportion en $CaCO_3$ (%)
220	0	-	-	18
	8	119	2,88	27
	14	142	4,20	31
440	0	-	-	15
	8	185	2,79	24
	14	473	4,62	30
660	0	-	-	10
	8	492	3,41	20
	14	285	3,44	24
880	0	-	-	8
	8	346	3,32	20
	14	566	3,70	22

Tableau 32. Résultats de la différence de masse Delta m (en mg et en % massique) et de la concentration en $CaCO_3$ des filtrats des solutions vieillis in situ.

On observe une différence plus notable à -220 et $-440 \mu A. cm^{-2}$ (Figure 115), où la prise de masse semble être plus marquée entre 8 et 14 mois, passant respectivement de 2,88 % et 2,79 % à 4,2 % et 4,62 %. Elle est au contraire quasi inexistante à $-660 \mu A. cm^{-2}$ (3,41 % à 3,44 %) et faible à $-880 \mu A. cm^{-2}$. Il est assez délicat de discuter d'une tendance ici puisque seulement deux mesures constituent notre graphe.

Cependant, il n'est pas étonnant d'observer des prises de masse beaucoup moins importante que dans le cas de vieillissement accéléré. En effet, la surface réactive est ici plus faible que dans le cas d'échantillon sous forme de poudre, ce qui tend à limiter les réactions de dissolution. De plus, malgré le renouvellement de la solution, aucune réelle agitation n'a été

apportée, ne favorisant pas les phénomènes de dissolution souhaités. *Zanibellato* a obtenu des résultats concordants, avec une prise de masse très faible, parfois même une perte, mais pour des durées de l'ordre d'une semaine [2].

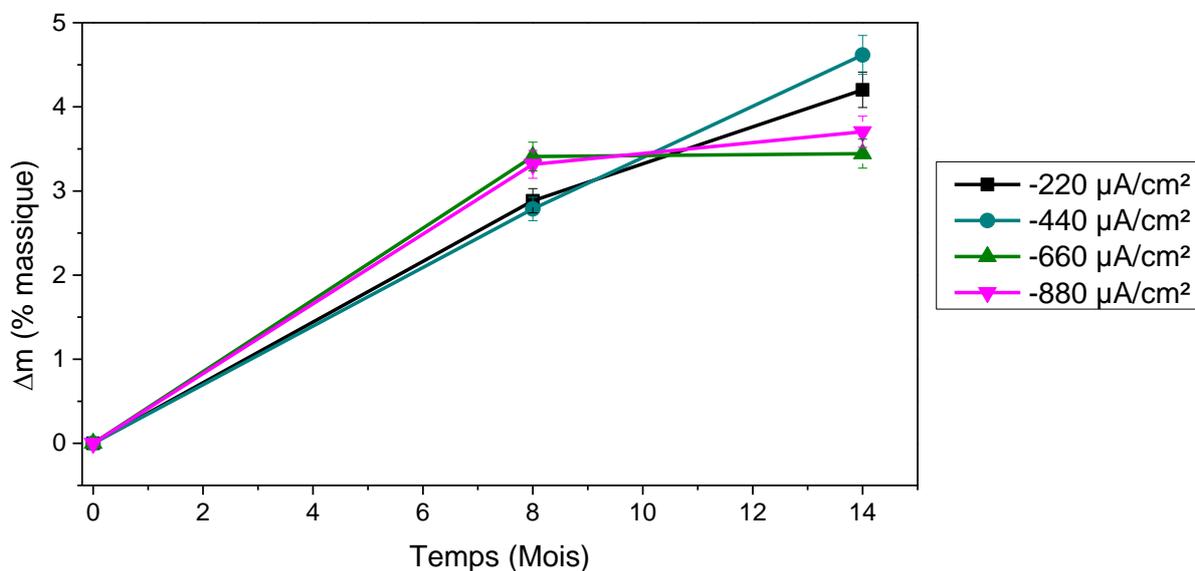


Figure 115. Evolution de la prise de masse Δm (en % massique) en fonction de la durée d'immersion et selon les congglomérats formés sous 4 densités différentes.

Néanmoins, même si les échantillons ne présentent pas de prise de masse conséquente, cela ne signifie pas qu'une induration de ceux-ci n'a pas eu lieu. Pour observer cela, l'évolution de la concentration en carbonate de calcium a été tracée pour chaque échantillon (Figure 116). Quel que soit le bloc observé, il apparaît que la quantité de CaCO_3 déterminé par ATG est plus importante après 8 et 14 mois d'immersion qu'au départ de l'expérimentation. Ainsi, la concentration en calcium est presque doublée pour tous nos échantillons après plus d'un an d'immersion, passant de 18 ; 15 ; 10 ; 8 % à 31 ; 30 ; 24 ; 22 %.

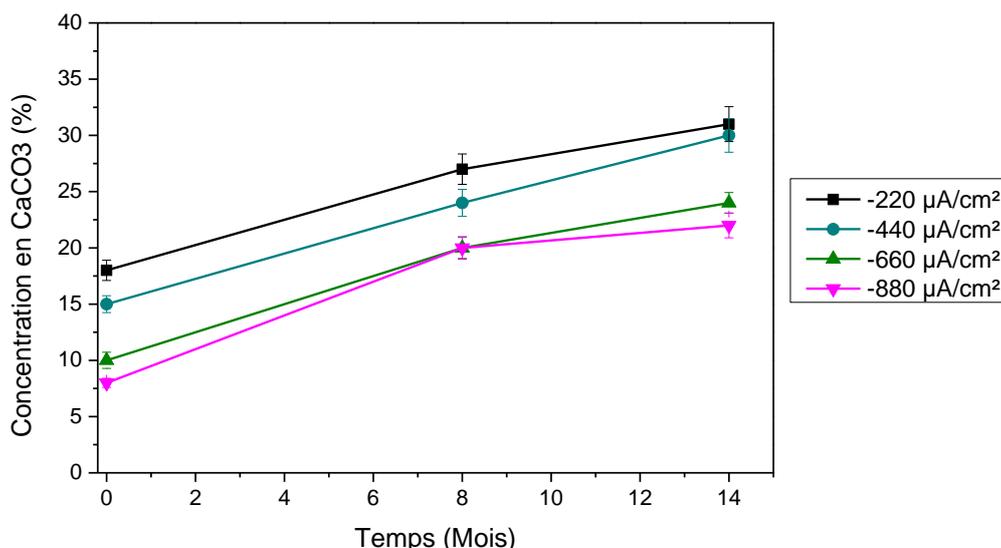


Figure 116. Evolution de la concentration en CaCO_3 des échantillons vieillis in situ en fonction de la durée d'immersion.

Bien que les concentrations finales soient différentes de celles observées dans le cas des poudres, les valeurs obtenues tendent à démontrer à nouveau le mécanisme de dissolution de la brucite suivie d'une précipitation d'aragonite. En effet, la modification de la composition laisse à penser que les légers gains de masses observés proviennent de ce phénomène, la phase aragonite étant plus dense que la phase brucite.

Dans la partie 1, les essais présentant des concentrations de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ montraient que la quasi-totalité de la brucite se transformait en aragonite. Pour les autres concentrations, cette transformation est limitée soit par le calcium, soit par les ions carbonates due à un appauvrissement de la solution. Or, ce n'est pas le cas ici puisque nous estimons notre concentration à environ $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

Nous avons mentionné dans le chapitre IV que le carbonate de calcium constitutif du dépôt calcomagnésien, a tendance à précipiter soit autour des grains de scories, soit sur la surface externe du conglomerat. Cela étant, la brucite est située au sein des conglomerats, ce qui limite son contact direct avec l'eau de mer de la solution, ralentissant d'autant plus sa dissolution. Couplé à une surface réactive assez faible, il paraît donc logique que la cinétique de dissolution de la brucite soit ici bien inférieure que celle observée dans le cas de poudre.

Nous pouvons cependant supposer que la transformation de la brucite en aragonite peut être plus importante pour des durées beaucoup plus longues, comme il en fut le cas pour les

expériences menées par Géocorail®, où des rapports $Ca : Mg$ de 1 étaient observés [2], et comme nous avons pu le démontrer pour nos essais accélérés.

III. Conclusion

Cette partie avait notamment pour objectif de traiter de la stabilité du conglomérat après polarisation. En effet, une fois la croissance du conglomérat stoppée suite à l'arrêt de la polarisation, il nous semblait nécessaire d'évaluer son comportement au sein de son environnement. Pour cela, des essais de vieillissement accélérés et des essais de vieillissement naturels ont été mis en place.

Concernant la partie d'essais accélérés, une dissolution forcée de dépôt témoin et de conglomérat a été permise grâce à un broyage très fin de ces matériaux, augmentant la surface réactive, et grâce à une agitation importante, favorisant la précipitation du carbonate de calcium. Il en résulte que la présence de scories n'influe pas sur la dissolution de la brucite, mais plutôt sur le pH global de la solution. En effet, les grains de scories semblent présenter un effet tampon sur le milieu, comme nous avons déjà pu l'observer dans le chapitre III. La concentration volumique en conglomérat présente cependant une réelle importance, puisqu'elle conditionne les effets de dissolution/précipitation. Une concentration faible, ici $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ permet une transformation totale de la brucite en aragonite, tandis que des concentrations plus élevées sont limitées par les réactifs (ions carbonates si le contact avec l'air ambiant est limité, calcium dans le cas inverse). Nous pouvons supposer qu'un renouvellement de la solution entrainerait une transformation totale, qu'importe la concentration choisie. Enfin, si une perte de masse est à noter dès les premières heures d'agitation (de par la dissolution de la brucite), celle-ci fait rapidement place à un gain de masse relativement important (de quelques pourcents à presque 30 %), caractérisé par la précipitation de carbonate de calcium.

Dans le cas de vieillissement naturel, malgré le peu de données disponibles, nous observons un phénomène de transformation de brucite en aragonite assez marqué après plus d'un an d'essai. Ainsi, la concentration finale en carbonate de calcium est en moyenne deux, voire trois fois plus importante qu'à l'état initial, avec une augmentation de masse légère mais significative. Dans le cas présent, c'est l'absence réelle d'agitation qui semble faire défaut.

Couplée à une surface réactive peu élevée, il semble logique que la cinétique de transformation soit lente. Dans le cas d'une utilisation en bord de mer, nous pouvons admettre que les courants marins et les marées apporteraient une agitation et un renouvellement favorable à cette transformation, accentuant ainsi les effets observés ici.

Bibliographie

- [1] T. Goreau, «Marine Electrolysis for Building Materials and Environmental Restoration,» *INTECH open science*, vol. 13, pp. 273-290, 2012.
- [2] A. Zanibellato, «Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral,» La Rochelle, 2016.
- [3] C. Carré, «Thèse de l'université de Nouvelle-Calédonie, "Rôle de la pollution par les métaux et de leur captage par un dépôt calcomagnésien formé en volume sur acier galvanisé en eau de mer.",» Nouméa, 2017.
- [4] W. Stumm et J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Environmental Science and Technology, 1995.
- [5] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain et B. Tribollet, «Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of $Mg(OH)_2$ without $CaCO_3$,» *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 1837-1845, 2000.
- [6] J. B. Memet, P. Girault, R. Sabot, C. Compere et C. Deslouis, «Electrochemical impedance spectroscopy of free-standing oxide film,» *Electrochimica Acta*, n° 147, pp. 1043-1053, 2002.
- [7] D. Jacob, «Chapitre 6,» chez *Introduction to atmospheric chemistry*, Princeton University Press, 1999.
- [8] S. K. Lower, *Carbonate equilibria in natural waters*, Simon Fraser University, 2018.
- [9] J. N. Butler, *Carbon dioxide equilibria and their applications*, Addison-Wesley, 1982.
- [10] R. Sander, *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, Mainz: Max-Planck Institute of Chemistry, 1999.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse constituent une nouvelle approche de la valorisation des scories issues de l'industrie pyrométallurgique, en employant une méthode de protection cathodique des ouvrages métalliques. Certaines caractéristiques de ces scories tel que le PZC ou la carbonatation minérale, encore non développées jusqu'à présent, ont pu être observées, tandis que leur compatibilité avec la formation d'un conglomérat marin a pu être mise en évidence. La durabilité et l'évolution de ce conglomérat a pu aussi être partiellement abordé.

Ainsi, il s'avère que l'étude de la stabilité des scories a démontré que celles-ci étaient relativement inertes. Malgré la présence de métaux lourds dans leur composition, les scories sont peu susceptibles de larguer ces éléments dans le milieu naturel tel que l'eau de mer, mais également dans une solution d'EDTA, milieu plus favorable à l'extraction des éléments métalliques. Les concentrations de ces derniers, obtenues après les essais de lixiviation, sont inférieures aux normes environnementales, justifiant leur utilisation sans risque en milieu marin. Elles présentent cependant un phénomène particulier d'alcalinisation en eau de mer naturelle. Il en résulte qu'après quelques mois d'immersion, il y a formation d'une croûte de carbonate de calcium à la surface des scories. Ce processus d'alcalinisation n'est pas encore très clair. Nous avons émis l'hypothèse que ce phénomène serait lié à la dissolution des silicates présents à la surface des grains de scorie, entraînant une hausse très rapide du pH de la solution. Un pH alors plus élevé permettrait le déplacement de l'équilibre calcocarbonique vers les ions carbonates, qui réagirait avec le Ca^{2+} de l'eau de mer pour former du $CaCO_3$ à la surface des scories.

L'étude consistant en la formation contrôlée d'un conglomérat combinant le dépôt calcomagnésien et les scories avait notamment pour objectif de mettre en avant la compatibilité de cette méthode, mais aussi d'étudier les paramètres influençant la formation de ce conglomérat. Dans un premier temps, un sable local a été utilisé afin de justifier l'emploi des scories. En effet, les résultats de prise de masse sont favorables pour ces dernières, qui facilitent le développement du dépôt calcomagnésien au contraire du sable qui semble le freiner. La granulométrie mais surtout la composition du sable sont les causes avancées à ce frein, puisque nous avons précédemment démontré que la scorie tendait à se carbonater naturellement, favorisant potentiellement la croissance du dépôt en son contact.

Les conglomérats formés avec de la scorie présentent une forme homogène, et la durée de polarisation ainsi que la densité de courant appliquée montrent une influence importante sur le matériau final. Plus la durée de polarisation est élevée, plus le conglomérat final est lourd et volumineux, signe que les réactions de précipitation de $CaCO_3$ et $Mg(OH)_2$ ne semblent pas être limitées jusqu'à 3 mois de polarisation continue. La densité de courant est quant à elle un paramètre essentiel à la composition du dépôt calcomagnésien. Nous avons pu observer que plus cette densité de courant est élevée (cathodiquement), plus le dépôt est lourd et constitué de brucite. A l'inverse, une densité de courant moins élevée favorise la précipitation de l'aragonite au détriment d'un conglomérat final plus volumineux. Les observations MEB du conglomérat final ont par ailleurs montré que l'aragonite précipitait uniquement autour des grains de scories et sur la face externe du dépôt calcomagnésien. La matrice liante interne est donc composée uniquement de brucite. En comparaison avec les résultats obtenus par *Zanibellato* pour un conglomérat composé de sable, de gravier ou de débris de coquilles, la scorie semble beaucoup plus favorable au développement et à la croissance d'un conglomérat. En effet, à densité de courant égale, nous obtenons un matériau plus volumineux et avec des concentrations en $CaCO_3$ plus importantes, et ce pour une durée de polarisation plus faible.

Enfin, la mise en place de cycles de polarisation s'est révélée très intéressante puisque nous avons mis en évidence que ceux-ci impactaient énormément la composition finale du dépôt calcomagnésien. Il s'avère que le conglomérat final est légèrement moins lourd dans le cas d'une polarisation cyclée que dans celui où le courant est imposé durant toute la durée de l'expérience, mais aussi que la composition finale contient une phase calcaire bien plus importante, et donc un dépôt plus dur. Bien que la durée d'essai soit doublée, la consommation électrique est ici réduite.

Nous avons enfin observé l'évolution du conglomérat après arrêt de la polarisation pour estimer sa stabilité dans les temps longs. Dans le cas d'un vieillissement accéléré, le conglomérat broyé en poudre présente de fortes variations de prise de masse et de composition. Après quelques jours, on observe ainsi une prise de masse notable de la poudre, avec une diminution importante de la proportion en brucite, qui tend à se dissoudre pour reprécipiter ensuite sous forme de carbonate de calcium. Cette réaction de dissolution/précipitation est cependant limitée soit par la présence d'ions Ca^{2+} , soit par le

renouvellement en CO_2 dissout de la solution. Un effet identique a été observé dans le cas d'essais non accélérés avec des blocs de conglomérats. La cinétique reste cependant moins élevée puisque la surface active est moindre.

Malgré l'ensemble des nouvelles données apportées dans cette thèse, plusieurs points seront à étudier à l'avenir. Tout d'abord, nous pouvons nous demander quel est le rapport d'accélération entre la carbonatation minérale, et la polarisation d'une grille sous courant imposé. Effectivement, si la formation d'un conglomérat est possible via la protection cathodique d'une électrode, la carbonatation minérale de la scorie pourrait-elle présenter un matériau similaire après une durée d'immersion de plusieurs années ? La réponse à cette question nécessiterait une mise en place sur plusieurs années, mais permettrait de comparer la formation naturelle induite par la carbonatation minérale, avec la formation du conglomérat accélérée et contrôlée.

La scorie étant supposée être un site de développement préférentiel du $CaCO_3$, il serait intéressant de comprendre la cinétique des mécanismes réactionnels engendrant sa précipitation autour des grains. Par ailleurs, si le déplacement de l'équilibre calcocarbonique est suffisant pour permettre une élévation plus importante du pH ($> 9,3$), nous pouvons penser que des carbonates de fer et de magnésium, mais aussi de l'hydroxyde de magnésium peuvent précipiter, mais que les méthodes de détection employées dans ce manuscrit ne sont pas adaptées, ou que les limites de détection sont trop faibles.

Un autre point non négligeable concerne l'optimisation des cycles de polarisation. Nous avons démontré que ceux-ci permettent l'obtention d'un matériau plus concentré en aragonite, et donc potentiellement plus résistant. Il s'agirait à l'avenir d'étudier ce cyclage sur des durées plus longues afin de trouver les paramètres densité de courant / durée de polarisation adaptés à l'obtention d'un matériau lourd et volumineux et dont la proportion en $CaCO_3$ est la plus élevée possible. Ces derniers pourront être comparés à des essais réalisés en marnage, qui influent probablement sur les caractéristiques du conglomérat. Comme le montre la Figure 117 ci-dessous, le marnage semble jouer un rôle sur la localisation du dépôt précipité, comme en témoigne les nombreuses sphères de dépôt calcomagnésien. Celles-ci semblent être localisées au niveau moyen de l'eau, qui varie en fonction des marées du milieu *in situ*.



Figure 117. Photographie d'une électrode polarisée in situ, avec une variation du niveau de l'eau dû au marnage.

Enfin, le dernier point concerne la mise en place d'essais mécaniques, qui n'ont pu être effectués dans notre cas puisque nos conglomérats ne présentaient pas de taille suffisante pour s'y prêter. Maintenant que les paramètres importants qui contrôlent la formation artificielle du conglomérat ont été déterminés, il serait intéressant pour la suite de former des objets plus volumineux pour effectuer des tests de résistances mécaniques, et ainsi de comparer l'influence de la concentration en $CaCO_3$ sur les propriétés mécaniques. Pour cela, la mise en place d'essais à plus large échelle et sur des durées plus longues que 3 mois seraient une piste envisageable.