

PIEGEAGE ET RELARGAGE D'ÉLÉMENTS TRACES METALLIQUES (ETM) DANS D'ANCIENNES HALDES DE MINE

A. COURTIN-NOMADE*, H. BRIL*, C. NEEL*

* Laboratoire d'Analyse Structurale et Hydrothermalisme (L.A.S.E.H.), UMR 6532 CNRS, HydrASA, Université de Limoges, 123, Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex.

Introduction

L'extraction minière engendre une pollution multiformes due à l'oxydation des sulfures contenus dans les stériles. Ainsi leur mise en conditions atmosphériques peut entraîner des drainages acides de mines (Ritchie, 1994), une remobilisation des éléments toxiques (As, S, Pb...) (Webster et al. , 1994), une pollution au niveau des sédiments, des sols, par piégeage temporaire ou stable sur le long terme, de ces éléments traces métalliques (ETM) (Hudson-Edwards et al. , 1999)...L'un des aspects de l'immobilisation des ETM est la formation de nouveaux minéraux du fait de leur plus grande stabilité thermodynamique par rapport aux conditions oxydantes (Webster et al. , 1994).

Le Massif Central est un secteur où l'exploitation minière a été très développée au 20^{ème} siècle. De ce fait, les résidus miniers abondants qu'elle a engendré ont été disposés en haldes qui n'ont fait l'objet de réhabilitation sur le plan environnemental que lorsque ces exploitations ont été fermées à la fin des années 70. Nous nous sommes intéressés à deux sites de cette région qui n'ont pas ou peu été réhabilités. L'un se situe dans la Creuse et l'autre dans l'Aveyron. Le but de cette étude est de connaître le devenir des ETM au sein de ces haldes en observant toutes les étapes de leur évolution, la néo-formation de minéraux, l'incidence sur la pollution du milieu environnant. La comparaison de ces deux sites présentant des caractéristiques géochimiques proches, des stades et des conditions d'évolution différents peut nous permettre d'établir un schéma sur le devenir des ETM remobilisés lors de l'oxydation des sulfures.

Description des sites

L'arrêt d'exploitation minière pour le site 1 (S1) a eu lieu en 1964 alors que l'activité du site 2 (S2) a cessé en 1979. Ces deux haldes présentent des configurations différentes. S1 (Creuse) a des stériles (35 000 t) qui ont été déposés en bassin de décantation (Fig. 1a). Trois zones peuvent être distinguées présentant un développement végétal différent sur chacune d'elle. L'importance de la recolonisation végétale augmente de la zone 1 à la zone 3. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la zone 1.

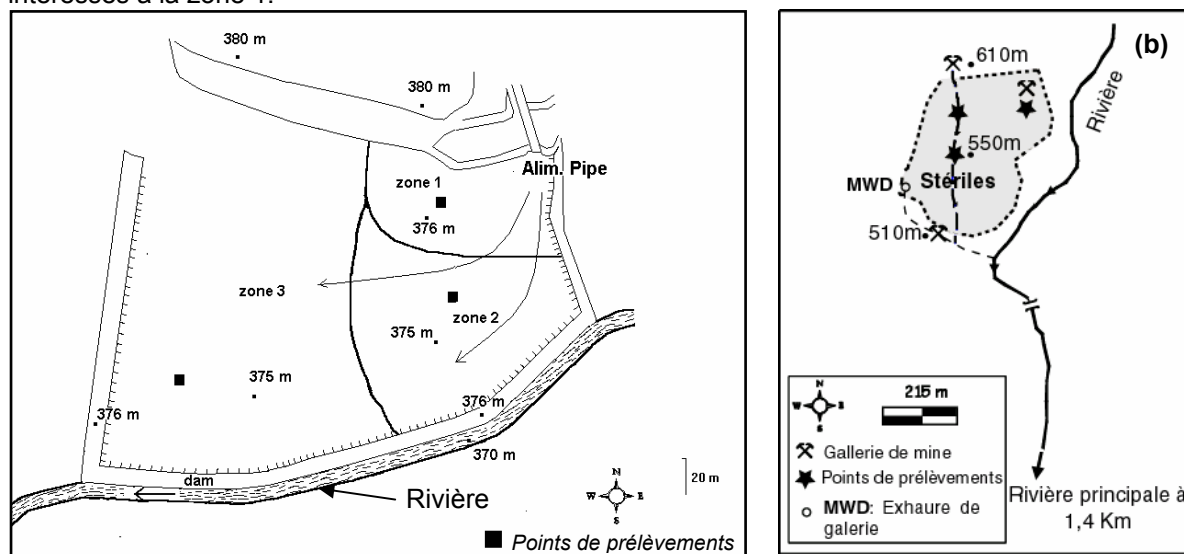


Figure 1 : (a) configuration de S1 ; (b) carte simplifiée de S2.

Dans S2 (Aveyron), deux carreaux de mine surplombent les stériles ($\approx 300\,000$ t) qui ont été déversés à même la pente topographique ($\approx 35^\circ$) sur environ $22\,000\text{ m}^2$ (Fig. 1b). Seuls des bouleaux ont commencé à se développer sur les stériles ne permettant cependant pas de limiter l'impact sur le paysage de ces haldes.

Matériel et méthodes

S1 : Les stériles issus du traitement du minerai ont été versés sous forme de boue liquide dans le bassin de décantation. Ils sont caractérisés par une granulométrie fine sablo-limoneuse et présentent de fortes concentrations en As, Fe et Pb (Fig. 2). Après l'arrêt de l'exploitation, ces stériles ont évolués en un anthroposol. Différents horizons sont distingués dus au dépôt initial et à l'évolution de celui-ci. Nous avons donc étudié les particularités géochimiques et minéralogiques de ces horizons.

Les conditions géochimiques de la zone 1 (moyenne des mesures effectuées jusqu'à 68 cm de profondeur) sont assez stables : des pH acides ($\text{pH}_{\text{moy}} = 3,2 \pm 0,3$) et des Eh caractéristiques des conditions oxydantes ($\text{Eh}_{\text{moy}} = 502,7 \pm 12,4$ mV).

Figure 2 : Compositions chimiques obtenues par analyse ICP-MS en roche totale (CRPG – Nancy) sur un profil pédologique de la zone 1.

Profondeur (cm)	Fe ₂ O ₃ (%)	S total (%)	As (ppm)	Pb (ppm)
1.5	8,17	0,12	48000	9841
4	9,66	0,13	59560	10495
20	8,35	0,26	53824	17048
50	7,6	0,34	52727	20874
300	2,86	0,14	968	190

S2: Les stériles sont plus grossiers, de granulométrie granulo-sableuse et sont disposés en tas qui ont été ravinés par les eaux issues de drainages acides de mines et par les eaux météoriques. La réhabilitation qui a eu lieu sur le site a eu pour seul objectif d'obstruer les accès de galerie et de réunir toutes les eaux d'exhaure en un seul point. Il n'y a donc plus de drainage minier et seules les eaux de pluies continuent à circuler au sein de ces stériles. Cependant les conditions géochimiques sont toujours très acides avec des valeurs de pH = $2,8 \pm 0,3$ et des Eh = $481,3 \pm 44,6$ mV.

Contrairement à S1, il n'y a pas de développement d'anthroposol mais les stériles présentent des indurations locales dues à des ciments ferrugineux. Ces néo-formations correspondent à des alios et sont particulièrement bien développées au sein des ravines. Ces alios reposent sur un substrat micaschisteux et sont constitués pour l'essentiel par du quartz, de la muscovite et de la tourmaline. Ces minéraux, constituants majeurs des stériles, sont agglomérés ensemble par un ciment de couleur ocre ou rouge, selon la position de ces alios dans la pente, très riche en fer et en arsenic (Fig. 3).

Figure 3 : Compositions chimiques des stériles et de deux ciments type - Analyses ICP-MS en roche totale (CRPG - Nancy).

	Fe ₂ O ₃ (%)	As (ppm)	S total (%)
Stériles « bruts » < 2 mm	5,31	282	0,14
Ciment rouge	42,09	40304	2,28
Ciment ocre	19,29	82847	1,05

Pour chaque site, une étude de caractérisation minéralogique a été menée afin de connaître la répartition des ETM au niveau des phases néo-formés et la capacité d'immobilisation de ces phases vis à vis des ETM. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour ces deux sites sont la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un système de spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) et la micro-sonde électronique.

Résultats et discussion

Les deux sites montrent des matériaux à des stades de cristallisation différents. Alors que pour S1, les DRX permettent de mettre en évidence des phases arséniées secondaires de façon probante, les matériaux de S2 analysés montrent majoritairement des minéraux primaires tels que le quartz ou la muscovite et ce, même après avoir procédé à des concentrations magnétiques afin de les éliminer.

S1 : Les stériles de S1 sont composés essentiellement de quartz, illite, feldspaths (minéraux hérités) et de minéraux arséniés tels la scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ou la beudantite $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$. La scorodite a été identifiée comme étant un minéral jaune, d'aspect craquelé, très homogène en composition, de taille approximative variant de 25 à 100 μm . La beudantite, minéral appartenant au super-groupe alunite-jarosite (Jambor, 1999), apparaît sous forme de petits globules noirs d'environ 5 μm . D'autres objets non identifiés par DRX apparaissent très complexes et peuvent se présenter sous différentes formes : (i) des matrices arséniées et ferrifères incluant des objets plus petits enrichis en S et Pb ; elles peuvent correspondre à des phases de compositions proches de celles de la symplesite ou d'un arséniate de plomb ; (ii) des agrégats rouge foncé avec des concentrations en As non négligeables ; ils correspondent vraisemblablement à des oxyhydroxydes de fer amorphes ou mal cristallisés plus ou moins arséniés (Fig. 4).

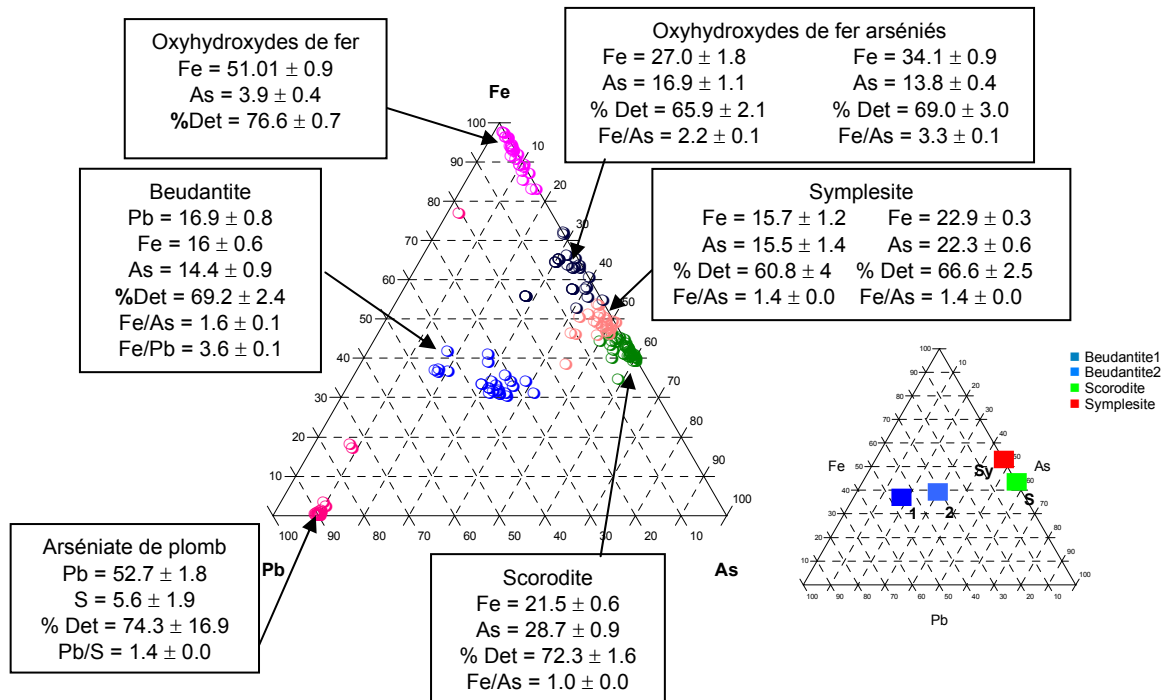


Figure 4 : Diagramme ternaire de répartition As-Fe-Pb sur S1- analyses par micro-sonde électronique.

La scorodite, comme minéral secondaire résultant de l'altération des sulfures, est considéré comme stable pour des conditions oxydantes acides (Vink, 1996). Selon Krause et Ettl (1988), la solubilité de ce minéral est minimale (de l'ordre de 0,05 mg/L d'As) pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 4,5. Les conditions géochimiques actuelles, caractéristiques de S1, autorisent à penser qu'ici As participant à la scorodite ne sera pas ou peu remobilisable mais cela sur un court terme. Cependant, du fait de la très grande sensibilité aux conditions Eh/pH, la scorodite n'est pas un minéral garant d'une immobilisation vis à vis de As à long terme. Quant au produit de solubilité de la beudantite, il n'est pas connu mais une estimation de celui ci indiquant qu'il est faible a été réalisée par Roussel et al. (2000). Pour des pH entre 2-4,5, la beudantite apparaît comme un minéral très stable. Il semble donc que As et Pb participant à la beudantite soient difficilement remobilisables, et ce, même sur le long terme.

S2 : Outre la présence de minéraux primaires, des minéraux probablement secondaires comme la jarosite ou la goethite ont été détectés. La forme des spectres RX montre des bombements typiques de la présence d'amorphes. Ainsi aucune phase arséniée cristallisée n'a été identifiée. L'étude de répartition de As au sein du matériel montre des concentrations localement très élevées. Les phases les plus riches en As et Fe sont amorphes, de couleur jaune, d'aspect résineux et craquelé, très hydratées, avec des compositions homogènes présentant des rapports Fe/As = 1,73. Elles peuvent avoir des tailles de plusieurs centaines de microns. Ces arséniates de fer hydratés sont abondants au sein des ciments ocres identifiés macroscopiquement. Quant aux ciments rouges, ils

sont majoritairement composés des phases les mieux cristallisées. Ils sont particulièrement riches en jarosite $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ et goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Certaines goethites présentent des structures collomorphes avec de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$). L'hématite reste cependant une phase marginale. La particularité de ces minéraux est qu'ils sont plus ou moins enrichis en As. On note pour les minéraux du plus au moins enrichi : la goethite (As = 3,5 %wt.), la jarosite (As \cong 2 %wt.) et l'hématite avec les plus faibles concentrations (As = 1,4 %wt.).

Dans ce site, la phase la plus riche en As est un arséniate de fer amorphe. Les données de Krause et Ettl (1988) indiquent des solubilités apparentes relativement élevées pour ce genre de précipités avec cependant un minimum (environ 25 mg/L d'As) pour des pH de l'ordre de 3,5. Même si le pH moyen mesuré sur S2 est proche de cette valeur, cela indique malgré tout une forte potentialité de relargage de As issu de cet arséniate. Les phases mieux cristallisées, telles que la jarosite ou la goethite, et qui contiennent également As dans leur structure, apparaissent comme des minéraux stables sur le long terme. Des conditions très acides (pH < 3,0) sont nécessaires à la cristallisation de jarosite. On estime qu'au delà de pH = 3,0, la jarosite se transforme en partie en goethite qui devient la phase la plus stable. Cependant, Stahl et al. (1993) estiment que les cinétiques de dissolution de ce minéral sont si lentes qu'elles permettent à la jarosite de persister même quand les conditions environnantes présentent des pH beaucoup plus élevés. De la même façon, la goethite peut exister alors que règnent des conditions pour lesquelles ce minéral est métastable et ce, dans des gammes de pH pour lesquelles la jarosite est la phase la plus stable (Stahl et al., 1993). La présence concomitante de ces deux minéraux au niveau de S2 est en accord avec ces observations. Les conditions géochimiques actuelles semblent permettre une stabilité de ces deux minéraux qui assurent donc une immobilisation temporaire de As.

Conclusion

L'oxydation de sulfures présents dans ces deux sites donnent *in fine* des minéralogies dissemblables. De plus pour des conditions géochimiques acides et oxydantes, on constate que As (et Pb pour S1) va être plus ou moins remobilisable selon son mode de piégeage. A cela, plusieurs explications peuvent être avancées : l'évolution plus importante due au temps pour S1 par rapport à S2 d'où des minéraux à cristallisations plus avancées pour S1 ; l'arsenic localisé au niveau de S1 présente une plus grande immobilité, par rapport au piégeage dans S2 (le piégeage primaire de celui ci semble plus temporaire). Les possibilités de remobilisation sont plus élevées mais des re-piégeages de As semblent malgré tout possible dans des phases plus cristallisées ; la configuration des halles et leurs granulométries sont aussi des facteurs dont il faut tenir compte : la disposition des halles et la granulométrie. La disposition en pente des halles de S2 favorise une instabilité plus importante. Quant à S1, sa granulométrie fine favorise le piégeage des ETM.

Tous ces facteurs participent à ce que S1 soit à l'équilibre avec les conditions géochimiques environnantes contrairement à S2.

Références :

- Hudson-Edwards K. A. , Schell C. , Macklin M. G. (1999) – Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, Southwest Spain. *Appl. Geochem.* , 14 : 1015-1030.
- Jambor J. L. (1999) – Nomenclature of the alunite-jarosite supergroup. *Can. Mineral.* , 37 : 1323-1341.
- Krause E. , Ettl V. A. (1988) – Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$: New data and further discussion. *Am. Mineral.* , 73 : 852-854.
- Stahl R. S. , Fanning D. S. , James B. R. (1993) – Goethite and jarosite precipitation from ferrous sulfate solutions. *Soil Sci. Soc. Am.* , 57 : 280-282.
- Ritchie A. I. M. (1994) – The waste-rock environment in *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*, Short course handbook, Waterloo, Ontario, May 1994, ed. J.L. Jambor & D.W. Blowes, Vol 22, 134-139.
- Roussel C. , Néel C. , Bril H. (2000) – Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Tot. Env.* , 263(1-3) : 209-219.
- Vink B. W. (1996) – Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chem. Geol.* , 130 : 21-30.
- Webster J.G., Nordstrom D.K. and Smith K.S. (1994) – Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As, and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In *Environmental Geochemistry of sulfide oxidation* (C.N. Alpers & D.W. Blowes, eds). *Am. Chem. Soc. Symp. Series* 550, 244-260.