



Association RE.CO.R.D.

CEI

27 boulevard du 11 novembre 1918 - B.P. 2132
69603 Villeurbanne Cedex

Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation

**A. Batel¹, J. Breton², Ph. Freyssinet³
M. Laval¹, C. Leduc⁴, P. Piantone³, F. Pillard¹
sous la coordination de
M. Barrès⁵, B. Côme⁶**

1. DEP/PEA - 2. DR/GGP - 3. DR/MGG - 4. DEP/DEX -
5. SGN/MSP - 6. ANTEA/ENV.

**août 1994
R38055**

numéro de référence R 00500466

BRGM
DIRECTION DE LA RECHERCHE
B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38.64.34.34

Mots clés : Déchet industriel, Analogue naturel, Stockage, Description macroscopique, Description microscopique, Radiocristallographie, Eléments majeurs, Eléments traces, Norme AFNOR X 31-210.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

BATEL A., BRETON J., FREYSSINET Ph., LAVAL M., LEDUC C., PIANTONE P., PILLARD F., sous la coordination de BARRÈS M. et CÔME B. (1994) - Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation. Rap. BRGM R38055, 154 p., 63 fig., 29 tabl.

RESUME

Le comportement à long terme de déchets industriels ne peut guère être établi directement de manière convaincante, et le recours à l'approche analogique peut se révéler déterminant.

Dans cette optique, sept types de déchets chargés en métaux lourds, résultant de processus industriels, ont été soumis à un protocole expérimental de laboratoire, comprenant essentiellement les étapes suivantes :

- description macroscopique et microscopique ;
- analyse radiocristallographique ;
- observation au microscope électronique à balayage ;
- analyse quantitative des éléments constitutifs majeurs et traces.

Certains de ces échantillons ont de plus été soumis au test de lixiviation selon la norme AFNOR X 31-210, suivi de l'analyse du lixiviat et du résidu solide.

A l'issue de cette première phase de travail, les correspondances existant entre les phases minérales des déchets et certaines phases naturelles analogues ont pu être établies. La suite du programme se concentrera sur quelques-uns de ces déchets jugés les plus prometteurs, pour lesquels on a identifié des "cibles" d'analogues naturels qui seront également soumises à caractérisation détaillée et échantillonnage.

Ce travail est réalisé dans le cadre du contrat n° 93-105/BRGM avec l'association RE.CO.R.D. (Réseau coopératif de recherche sur les déchets). Il s'inscrit dans le module n° 2 du projet de recherche scientifique du BRGM n° S14 (Stockage et confinement des déchets industriels et urbains).



SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE

Synthèse et conclusion de l'étude d'orientation.....	7
--	---

DEUXIEME PARTIE

Etude de sept types de déchets chargés en métaux lourds résultant de processus industriels.....	17
---	----

Chapitre 1

Etude du déchet n° 1 (REFIDI - TREDI Strasbourg).....	19
---	----

Chapitre 2

Etude du déchet n° 3 (scorie de seconde fusion - France Déchets).....	33
---	----

Chapitre 3

Etude des déchets n° 4a et 4b (catalyseurs usés - ELF)	49
--	----

Chapitre 4

Etude du déchet n° 5 (résidu de désulfuration de fumées - EdF)	63
--	----

Chapitre 5

Etude du déchet n° 6 (boue d'hydroxydes - TREDI Hombourg)	77
---	----

Chapitre 6

Etude du déchet n° 8 (vitrifiât de REFIOM - EdF)	85
--	----

Chapitre 7

Etude du déchet n° 10 (cendres volantes - EdF)	105
--	-----

Bibliographie générale	135
------------------------------	-----

Appendice : Méthodes analytiques utilisées	137
--	-----

Table des matières	141
--------------------------	-----

Liste des figures	147
-------------------------	-----

Liste des tableaux	151
--------------------------	-----

Première partie

**Synthèse et conclusion de
l'étude d'orientation**



1. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE

Jusqu'à une date récente, les déchets industriels vérifiant certaines conditions pouvaient être acceptés en décharges (de classe 1) sans subir de traitement préalable particulier.

La loi du 13 juillet 1992 et ses décrets d'application ont introduit la nécessité de stabiliser et d'inertiser les déchets avant leur mise en décharge ; l'efficacité de ce traitement préalable doit être confirmée par des essais AFNOR normalisés, ou en passe de le devenir.

Dès maintenant, des procédés de stabilisation et solidification (PSS) sont proposés, par exemple enrobage du déchet dans des liants hydrauliques (ciments) appropriés. On manque cependant de recul pour évaluer la longévité de ces procédés, qu'un essai de lixiviation à court terme peut d'ailleurs difficilement établir.

L'idée de base du présent projet de recherche est d'examiner si des minéraux naturels existants, judicieusement choisis, peuvent présenter suffisamment d'analogies avec certains déchets industriels sélectionnés, pour évaluer leur longévité en condition de stockage et/ou de banalisation, et éventuellement aussi, pour fournir des indications en vue de procédés de stabilisation/inertage appropriés.

Ces "analogues naturels" de déchets industriels peuvent être par exemple des formations géologiques particulières, où le minéral intéressant se trouve, de par son "encaissant" géologique, en conditions pas trop différentes de celles où se trouverait le déchet stocké en décharge.

On remarquera que l'idée d'analogie naturelle de déchets industriels apparaît, actuellement, totalement originale.

Ayant contribué à des recherches similaires qui demandent un vaste éventail de compétences en Sciences de la Terre, le BRGM réalise, dans le cadre du contrat en objet, un programme de recherche sur ce thème, articulé en trois phases :

A - Phase d'orientation et d'analyses préliminaires.

B - A partir de minéraux naturels estimés analogues à certains déchets, identification de procédés potentiels de stabilisation de ces déchets.

C - Evaluation de la longévité de certains déchets industriels par examen de la "contrepartie naturelle" des déchets considérés.

Le présent rapport ne concerne que la phase A d'orientation, dont les travaux sont organisés comme suit :

A1 - Examen de données fournies par RE.CO.R.D. à propos de déchets industriels chargés en métaux lourds et susceptibles de bénéficier de l'approche "analogues naturels".

Ces déchets appartiennent à la liste suivante :

- 1 - Un résidu d'Épuration de Fumées d'incinération de Déchets industriels (REFIDI), contenant entre autres des ions chlorures ; ces REFIDI sont souvent mélangés aux mâchefers d'incinération de déchets industriels (MIDI) qui peuvent ainsi rentrer dans le cadre de cette étude.
 - 2 - Une boue de station d'épuration, non biologique, de traitement de déchets industriels.
 - 3 - Des scories de seconde fusion, chargées en plomb.
 - 4 - Des catalyseurs usés:un au Ni-V et un au Ni-Cr .
 - 5 - Des résidus de désulfuration des fumées.
 - 6 - Des boues d'hydroxydes métalliques.
 - 7 - Un résidu d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM).
 - 8 - Un "vitrifiat" issu d'un traitement des REFIOM par four à arc.
 - 9 - Un résidu d'élaboration ou de mise en oeuvre d'amiante.
 - 10 - Des cendres volantes de centrales thermiques sans processus de désulfuration des fumées.
- A.2 - Identification préliminaire d'occurrences naturelles (minéralisations etc.) susceptibles de montrer des analogies satisfaisantes avec les produits (déchets industriels) examinés en A.1 ; établissement de la liste des caractéristiques et propriétés sur lesquelles ces contreparties naturelles des déchets peuvent apporter des compléments d'information, en vue notamment du comportement à long terme en conditions de stockage.**
- A.3 - Elaboration d'un programme d'analyses à réaliser sur les déchets jugés les plus prometteurs suite aux étapes ci-dessus.**
- A.4 - Exécution du programme d'analyse prévu en A.3.**
- A.5 - Construction d'un programme détaillé pour les phases ultérieures du projet, identifiant les déchets candidats et les contreparties naturelles susceptibles à priori de fournir de bonnes analogies.**

2. PRINCIPALES ETAPES DU TRAVAIL

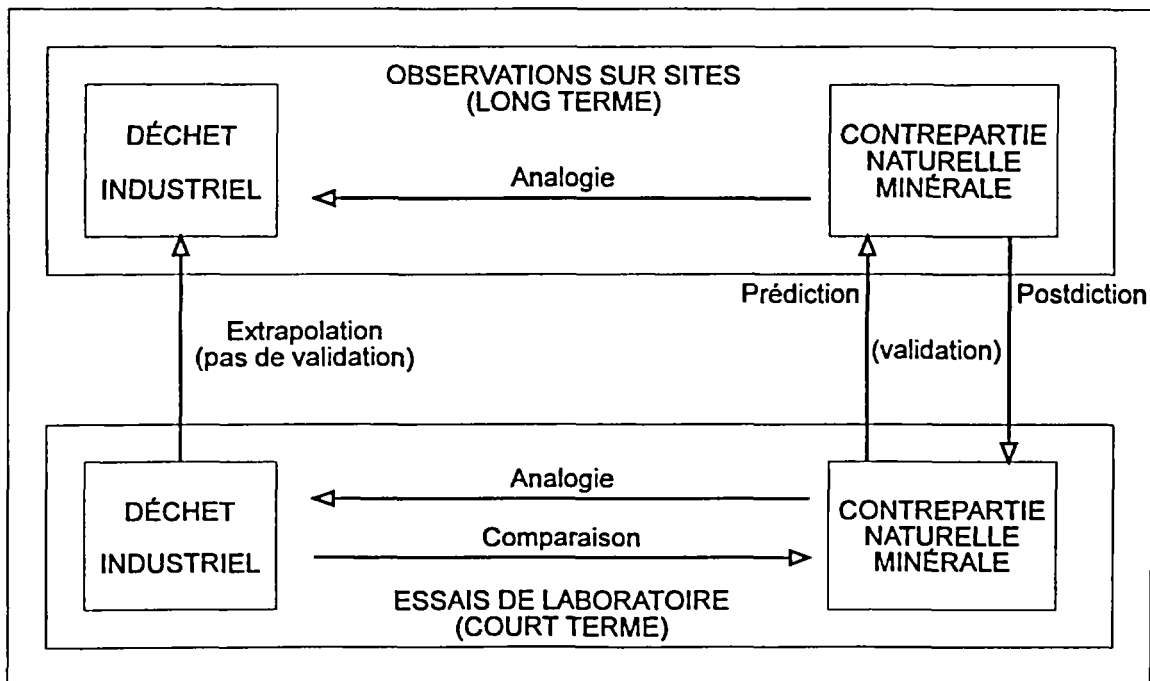
2.1. - COMPILATION D'UN RAPPORT SUR L'UTILISATION DES ANALOGUES NATURELS DANS LES ETUDES LIEES AUX STOCKAGES SOUTERRAINS DES DECHETS

Il s'agit d'une revue bibliographique des principaux travaux récents en matière d'analogues naturels pour déchets radioactifs, et des principes sous-tendant l'application de la démarche analogique dans le domaine des Sciences de la Terre.

Elle a fait l'objet du rapport BRGM N1194 de janvier 1994.

2.2. - ETABLISSEMENT DU "SCHEMA CONCEPTUEL" UTILISABLE POUR LA PRESENTE ETUDE

L'approche analogique, telle que présentée dans les documents examinés dans la revue ci-dessus, a été reconnue utilisable pour l'évaluation de la longévité de déchets industriels. La démarche employée est schématisée comme suit, selon un diagramme adapté de J.C. Petit (1990) (cité en 2.1. ci-dessus).



Tabl. 1 - Schéma conceptuel de l'approche analogique.

D'un point de vue pratique, la mise en oeuvre de l'approche analogique comportera les étapes suivantes :

- 1 - Analyse et test des échantillons de déchets industriels ; identification de matériaux naturels similaires (analogues).
- 2 - Choix de sites appropriés montrant des gisements de ces minéraux naturels ; on recherchera par exemple des gisements montrant une partie exposée aux altérations de surface, et une partie plus profonde, environnée de terrains si possible argileux.
- 3 - Tests comparatifs des minéraux naturels et des déchets industriels "non altérés" et modélisation géochimique chaque fois que cela sera possible ; comparaison des examens et calculs sur minéraux "sains" avec celui des minéraux soumis aux altérations de surface, et au voisinage avec un terrain encaissant.
- 4 - Conclusions quant à la longévité des déchets industriels, respectivement "banalisés" et en conditions de stockage de subsurface.
- 5 - En parallèle, l'observation du comportement de matériaux naturels pourra fournir des indications sur des traitements possibles en vue d'accroître la longévité et la stabilité de certains déchets industriels.

La présente phase d'orientation comprend les étapes 1 et 2 exposées ci-dessus ; on rappellera que le BRGM avait suivi, environ 10 ans plus tôt, une approche tout à fait similaire lors de l'étude de gisements de "terres rares" pouvant servir d'analogues, cette fois à des processus de migration d'éléments transuraniens en milieu géologique. (Réf. : "Devenir à long terme des stockages de déchets radioactifs en formation géologique : analogie avec l'altération des gisements minéraux - Rapport BRGM SGN 413 STO, paru sous la référence CCE n°EUR 10839, 1986).

2.3. RECEPTION ET ETIQUETAGE DES ECHANTILLONS

De juin à novembre 1993, le BRGM a reçu les échantillons figurant dans le tableau 2.

Les numéros attribués sont ceux figurant à l'annexe technique du contrat, et il est suggéré de les conserver jusqu'à l'achèvement du programme pluri-annuel.

Conformément à la disposition contractuelle, les autres types de déchets, non reçus au 15/11/1993, ne figurent plus au programme de travail.

2.4. PROGRAMME D'ANALYSES SUR TOUS LES DECHETS

Les sept types de déchets reçus ont été soumis à un programme d'analyses de laboratoire, comportant essentiellement : une description macroscopique et microscopique ; une analyse radiocristallographique ; une observation au microscope électronique à balayage ; une analyse quantitative des éléments majeurs et traces.

Les examens et résultats sont intégralement repris dans le présent document (deuxième partie : chap. 1 à 7).

N° (annexe technique)	Type	Origine	Date de réception au BRGM	Nature/Aspect	Données d'analyses jointes
1	REFIDI (poussières)	PEC-TREDI	16/11/93	Poudre en 5 récipients	Solide et lixiviat
3	Scories de seconde fusion	France Déchets	23/07/93	Poudre et fragments (en deux sachets)	Lixiviats seulement
4	Catalyseurs usés 4a : Co-Mo 4b : Ni-Mo	Elf (Lacq)	26/10/93	Bâtonnets : 1 récipient 1 récipient	NON
5	Résidus de désulfuration des fumées	EdF	10/09/93	Poudre en deux récipients	OUI
6	Boues d'hydroxydes métalliques	PEC-TREDI	05/11/93	Boue en récipient	OUI reçues le 25/06/93
8	Vitrifiat de REFION	EdF	08/10/93	1 bloc solide	Solide (partiel) ; lixiviat
10	Cendre volante de centrale thermique	EdF	10/09/93	Poudre en deux sachets	OUI

Tabl. 2 - Echantillons reçus au 9 novembre 1993.

2.5. COMPLEMENTS D'ANALYSES SUR CERTAINS ECHANTILLONS

Les échantillons montrant une composante soluble (n° 1, 3, 5) ou une teneur en eau élevée (n° 6) ont fait l'objet des analyses complémentaires suivantes :

- pour les n° 1, 3, 5 : lixiviation selon la norme AFNOR NFX 31-210, analyse des lixiviats, calcul de bilan par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant ;
- pour le n° 6 : analyse de l'eau extraite de la boue par ultra-centrifugation, et analyse radiocristallographique sur échantillon brut chauffé à 490°C pendant quatre heures.

Ces analyses ont fait l'objet de bordereaux spécifiques repris dans le présent rapport, et ont fourni d'utiles renseignements sur la mobilisation de certains éléments critiques, dont les métaux lourds.

2.6. EXAMEN DE CONTREPARTIES NATURELLES ENVISAGEABLES POUR LES ECHANTILLONS N° 1, 3, 5 et 6

Sur la base des analyses initiales et des compléments présentés ci-dessus, une réflexion "minéralogiste" a permis d'obtenir les conclusions suivantes :

- l'échantillon n° 3 ne semble pas montrer d'analogue naturel satisfaisant ;
- l'échantillon n° 5 est majoritairement composé de minéraux "ordinaires" qu'on trouve dans de nombreuses roches cristallines ; par ailleurs, il ne contient que très peu de métaux lourds eux-mêmes peu mobilisables ;
- des minéraux analogues aux échantillons n° 1 et 6 peuvent se trouver dans certaines séries évaporitiques particulières.

2.7. EXAMEN DE "CIBLES" POUR ANALOGUES DES ECHANTILLONS N° 8 ET 10

Les premières analyses ont montré que ces échantillons contiennent des phases vitreuses aux contreparties naturelles satisfaisantes.

Des investigations complémentaires ont confirmé cette conclusion et ont permis d'identifier des cibles prometteuses.

2.8. EXAMEN PARTICULIER DES ECHANTILLONS N° 4 (catalyseurs)

Les premières analyses ayant pratiquement exclu ces produits du champ de l'approche analogique, on a examiné la possibilité de diminuer le potentiel toxique de ces produits par séparation des métaux lourds. Deux voies ont été considérées, respectivement chimique et physique ; cette dernière pourrait présenter un certain nombre d'avantages.

3. RESULTATS

3.1. CHAMPS D'APPLICATION DE L'APPROCHE ANALOGIQUE

Cette phase d'orientation 1993-1994, appliquée aux 7 types de déchets candidats, permet de dresser le tableau synthétique suivant, où le potentiel de l'approche analogique est gradué selon les déchets (tabl. 3).

Déchet n°	Nature	Potentiel et intérêt de l'approche analogique	Cibles envisageables	Alternative
4	Catalyseurs	Extrêmement faible	-	Traitement
3	Scories de seconde fusion	Très faible	-	Etudier le déchet "pour lui-même"
1	REFIDI	Raisonnable	Evaporites	Stockage en milieu anhydre
6	Boue d'hydroxydes	Raisonnable	Evaporites	Stockage du résidu sec en milieu anhydre
8	Vitrifiat REFION	Prometteur	Spinelles Roches métamorphiques ou laves hyper-alcalines	
10	Cendres volantes	Prometteur	Basaltes laves hyper-alcalines	
5	Résidu de désulfuration de fumées	Prometteur	Roches volcaniques	

Tabl. 3 - Potentiel et intérêt de l'approche analogique suivant les déchets.

3.2. PROPOSITION D'ETUDE DETAILLEE DE CIBLES NATURELLES

Conformément aux objectifs généraux du programme de travail, il est proposé de réaliser en 1994-1995, la phase dite "C" d'évaluation de la longévité de déchets par examen de leurs "contreparties naturelles".

Les cibles "vitreuses" et aussi "évaporites" seront considérées, correspondant respectivement aux "familles" de déchets (8, 10 et 5), (1 et 6).

Les tâches retenues sont les suivantes :

- choix définitif d'une ou deux cibles par famille de déchets retenus, montrant de préférence des zones altérées et non-altérées. Sous réserve de vérification, la cible évaporitique la plus adaptée pourrait être celle du Myrthengraben (Autriche) ; la cible volcanique étant située en Italie près de Rome ;
- échantillonnage de ces cibles en matériaux sains et altérés (et d'une éventuelle auréole de migration de métaux) ;
- analyses détaillées, à but de spécification des métaux, des minéraux naturels et des déchets ;
- essais d'altération des déchets, et comparaison entre déchet et matériau naturel respectivement sain et altéré ;
- modélisations thermodynamiques préliminaires, chaque fois que cela se révélera possible, sur minéraux naturels et déchets ;
- conclusions quant à la longévité/stabilité des déchets en condition de stockage et à la possibilité de les banaliser ;
- indications quant à l'amélioration éventuelle de la longévité/stabilité des déchets par procédés industriels (amorçage de la 3ème phase, appelée "B" dans le programme global).

4. REFERENCES

Utilisation des analogues naturels dans les études liées au stockage souterrain des déchets. Synthèse bibliographique. Rapport BRGM N1194, janvier 1994.

Caractérisation d'échantillons de déchets industriels : phase d'orientation. Rapport BRGM N1204, janvier 1994.

Deuxième partie

Etude de sept types de déchets chargés en métaux lourds résultant de processus industriels



1. ETUDE DU DECHET N° 1 REFIDI - TREDI STRASBOURG

1.1. CARACTERISATION

1.1.1. Description macroscopique

Les déchets se présentent sous forme de poudre beige clair extrêmement fine.

1.1.2. Description microscopique

Les agrégats de poudre sont finement divisés.

1.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut

L'analyse radiocristallographique a mis en évidence les minéraux suivants :

halite [NaCl], CaCl (OH), traces de calcite [CaCO₃], anhydrite [CaSO₄], portlandite [Ca(OH)₂] et phases vitreuses.

1.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 1.1.

1.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB (EDS)

Les agrégats de poudre sont finement divisés ; la taille des individus est inférieure au micron (fig. 1 A et B).

Les analyses ponctuelles montrent deux types dominants dans la distribution des éléments (fig. 2, 3 et 4) :

- des zones Ca, Cl, S, Al en traces ;
- des zones où on retrouve une répartition identique à laquelle viennent s'ajouter Na, Br, Si, P, K, Fe, Cu, Zn, Pb.

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
3,7	4,2	4,85	2,9	34,5	0,9	7,6	1,2	0,9	0,08	23,85	84,68	0,2	2,44
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
2690	12,4	1,02	3,9	10,1	0,03	n.d.	n.d.	26	< 2	1182	50	1447	263
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
523	2146	8048	111	98	< 20	20	265	21.8	25	305	127	1730	23
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
75	547	6300	< 10	< 20									

Tabl. 1.1. - Echantillon Record 1 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

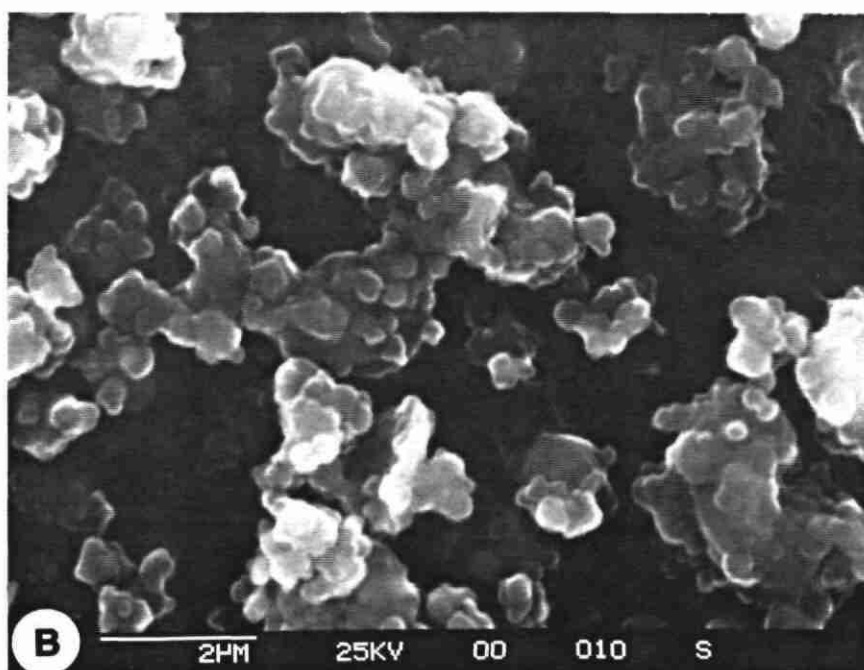
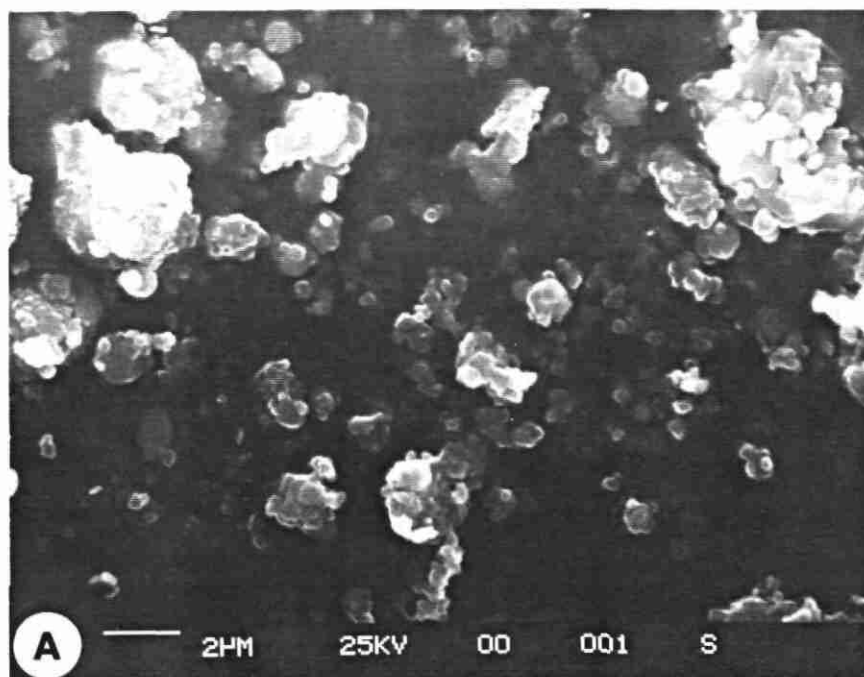


Fig. 1.1 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot (clichés en électrons secondaires). Agrégats de poudre finement divisée. A : vue générale ; B : détail.

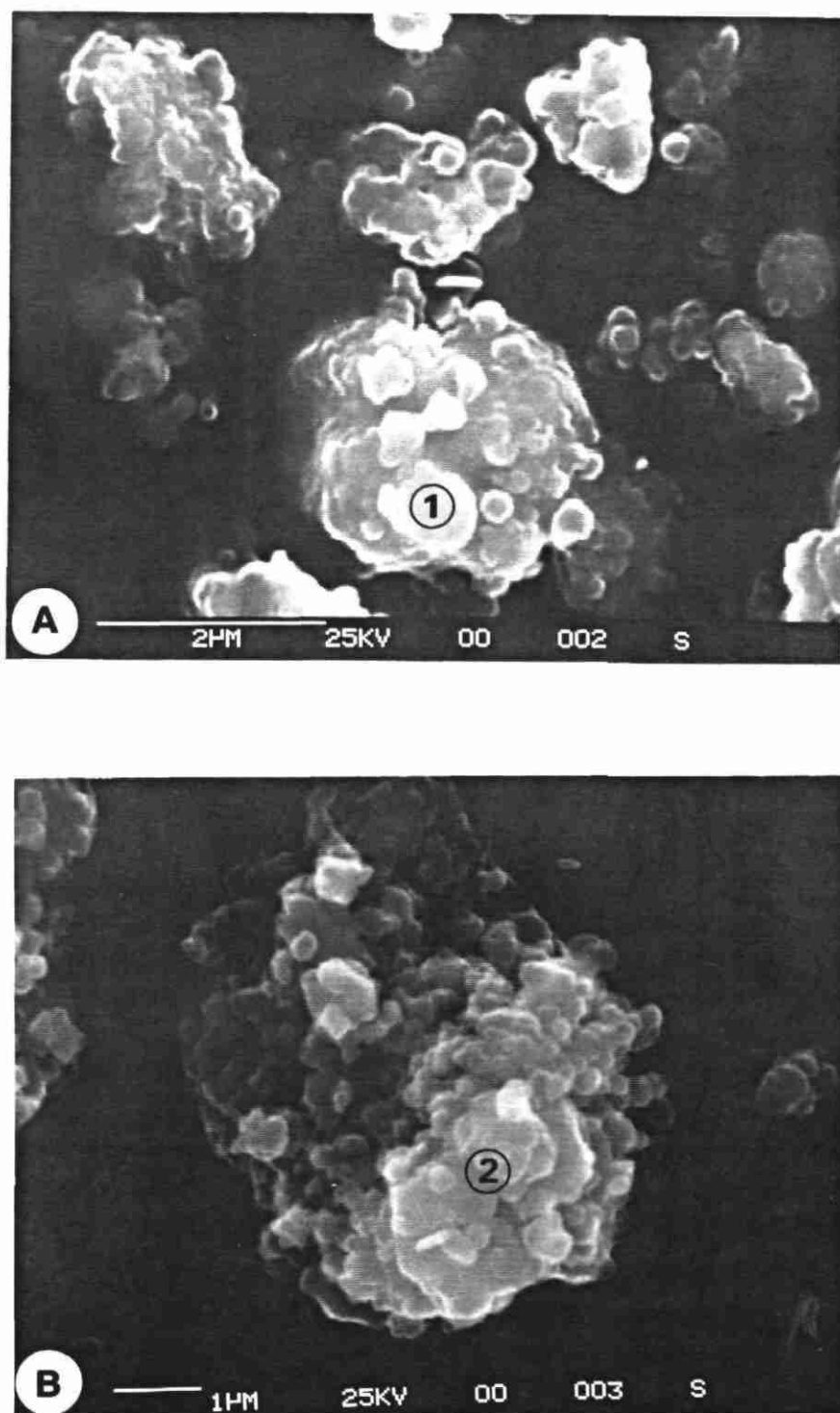


Fig. 1.2 - Echantillons Record 1 - Poudre sur plot (clichés en électrons secondaires).
A et B : détails des agrégats. ① et ② : points d'analyses semi-quantitatives.

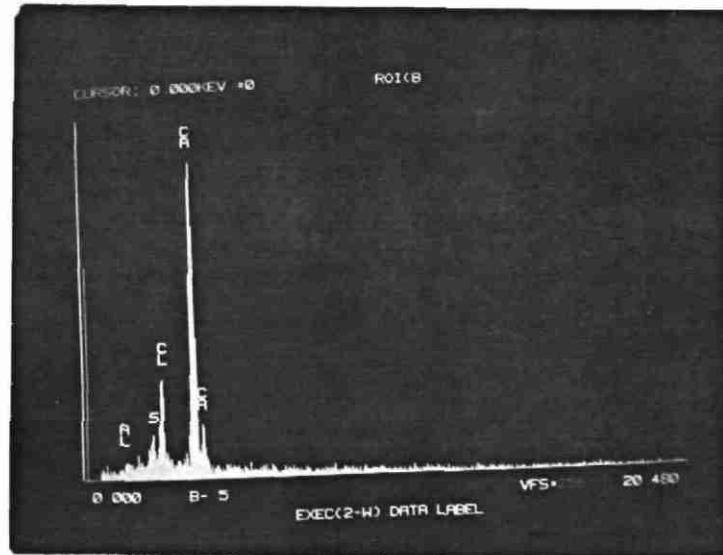


Fig. 1.3 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur un individu d'un agglomérat (cf. fig. 1.2A, point 1).

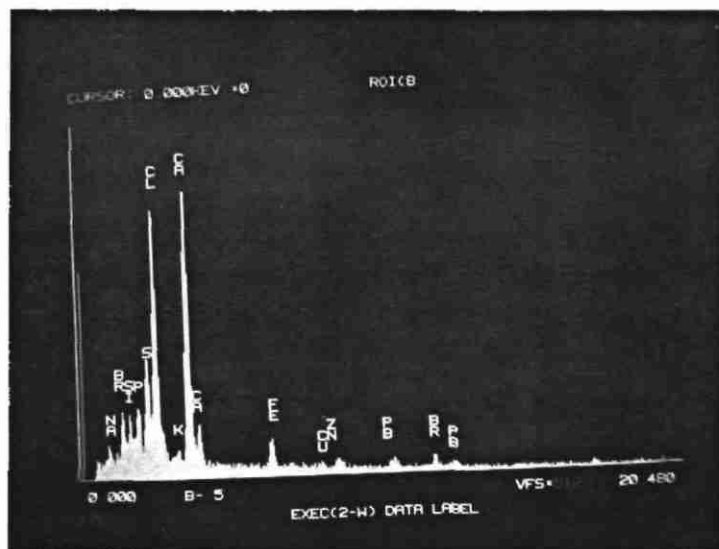


Fig. 1.4 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur une portion d'agglomérat (cf. fig. 1.2B, point 2).

1.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments en trace

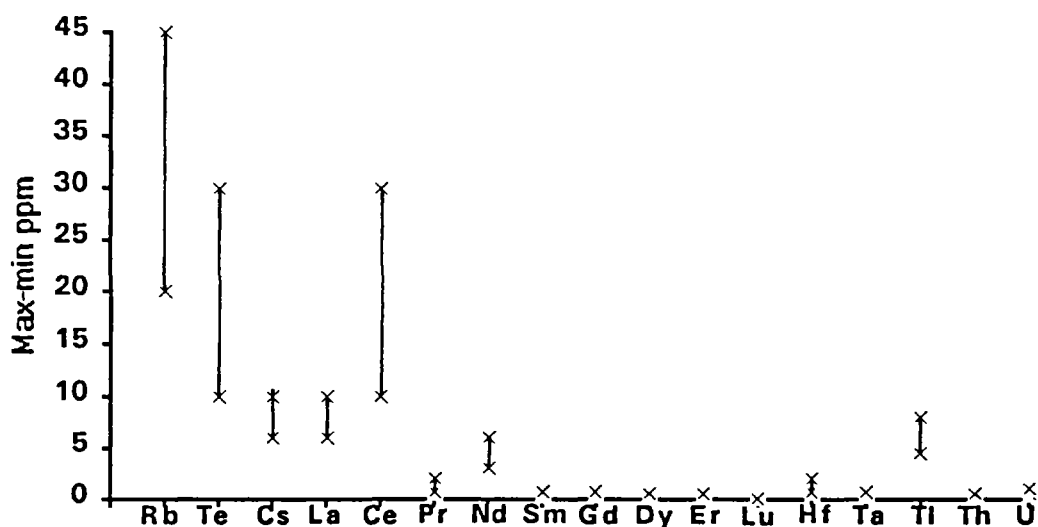


Fig. 1.5 - Echantillon Record 1 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

Dans cet échantillon, les teneurs en terres rares (fig. 1.6) sont très faibles comparées avec les teneurs moyennes de la croûte terrestre ($\cong 100$ et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution relative ne montre pas d'anomalie significative. Le lutétium est au-dessous du seuil de détection.

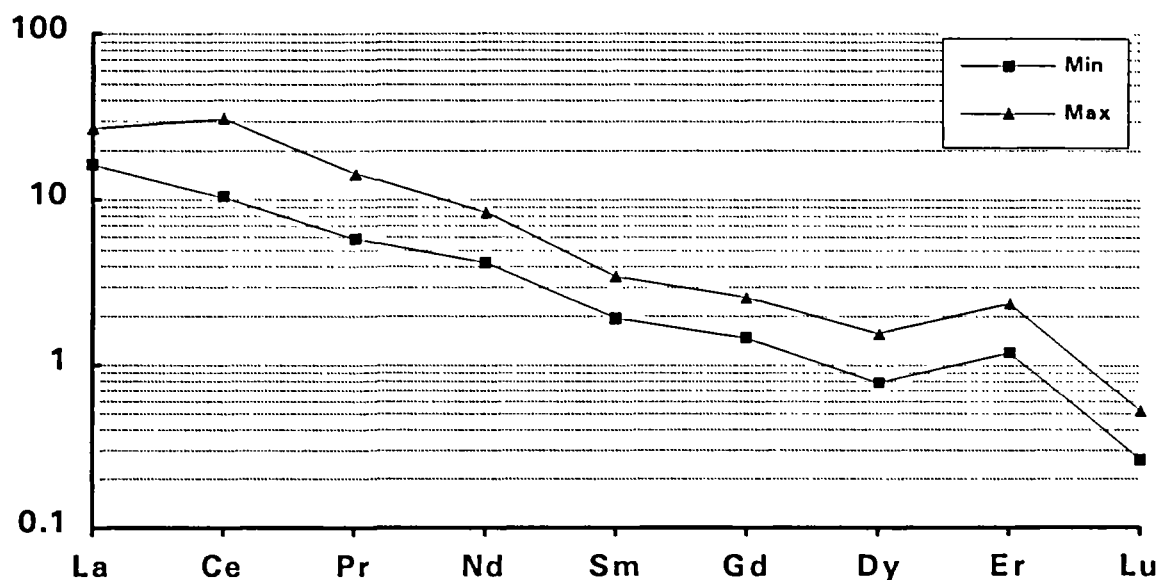


Fig. 1.6 - Echantillon Record 1 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

1.1.7. Conclusion sur la minéralogie

Le produit minéral étudié est formé de particules de dimensions microniques cristallines et vitreuses, sans que la proportion des unes et des autres soit établie.

Les espèces minérales mises en évidence par diffraction de rayons X sont les suivantes : halite (NaCl), CaCl(OH), l'anhydrite (CaSO₄), calcite (CaCO₃) et portlandite Ca(OH)₂.

1.1.8. Composition chimique

La composition chimique est en accord avec les espèces minérales présentes : forte teneur en CaO et Na₂O contrebalancée par le contenu en Cl (12 %) et SO₄ (10,1 %) et autre halogène tel F (2690 ppm).

Au-delà de ces éléments dominants dans le matériau, le contenu métallique est élevé (supérieur à 2 %) avec une très forte proportion des métaux volatilisables dans les installations de traitement thermique tels le zinc (8048 ppm), le plomb (6300 ppm) et le cuivre (2146 ppm).

1.2. ESSAI DE LIXIVIATION

Cet essai a été réalisé avec un double objectif :

- déterminer la fraction lixiviable du déchet, selon la norme X31-210, même si l'on n'obtient ainsi qu'un premier aperçu sur les métaux facilement mobilisables ;
- mettre en évidence d'éventuelles modifications de la minéralogie du déchet après un contact avec l'eau.

1.2.1. Protocole analytique

L'échantillon est traité par lixiviation selon la norme AFNOR NFX31-210 avec analyse des quatre lixiviats pour les métaux lourds, alcalins et halogènes dominants dans le solide, calcul de bilans par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant.

1.2.2. Résultats

Unité	Pb mg/k	Zn mg/k	Cu mg/k	W mg/k	Mo mg/k	Sn mg/k	Ba mg/k	Cr mg/k	B mg/k	F mg/k
B inf	0,05	0,05	0,1	0,2	0,1	0,1	0,05	0,1	0,2	1
B sup	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00
LIXI 1	631,00	1,50	1,50	17,30	147,20	0,09	121,50	24,50	376,20	33,50
LIXI 2	162,60	6,20	0,30	0,80	89,00	0,09	36,40	18,30	82,60	37,60
LIXI 3	127,40	5,90	0,40	0,70	38,30	0,09	22,00	9,70	65,70	35,40
LIXI 4	921,00	13,60	2,20	18,80	274,50	0,29	179,90	52,50	524,50	106,50

Tabl. 1.2. - Résultats bruts (N.B. : lixi 4 correspond à la somme des lixiviats).

1.2.3. Diagrammes de bilans

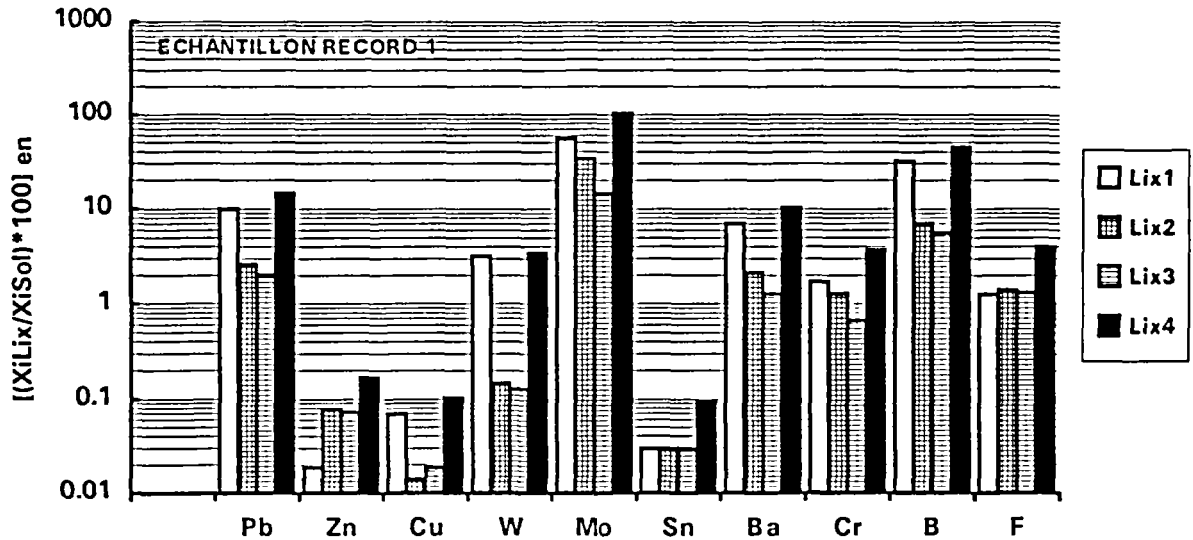


Fig. 1.7 - Bilan de la lixiviation, Xi concentration de l'élément i, dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

1.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

Minéral	Formule chimique	Echantillon brut	Résidu de lixiviation
GYPSE	CaSO ₄ .2H ₂ O		+
ANHYDRITE	CaSO ₄	+	+
PORTLANDITE	Ca(OH) ₂	+	+
ETTRINGITE	Ca ₆ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O		+
CALCITE	CaCO ₃	+	+
HALITE	NaCl	+	
	CaClOH	+	

Tabl. 1.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation. (N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée).

1.2.5. Conclusion

Sur cet échantillon les métaux apparaissent, à l'exception du molybdène (100 %), faiblement mobilisables (1 à 10 %) à peu mobilisables. Le baryum et le bore avec des chiffres variant entre 10,4 % et 44 % sont faiblement à moyennement mobilisables.

Le premier test de lixiviation réalisé lors de cette étude fait apparaître clairement, outre une mise en solution complète des chlorures, une mise en solution de nombre de métaux avec des cinétiques différentes de l'un à l'autre.

Le **plomb**, fortement mobilisé au premier lixiviat (631 ppm) l'est beaucoup moins dès le lixiviat 2, ce qui peut permettre d'envisager une stabilisation dans le temps du phénomène.

Le **Zn** au contraire connaît un phénomène retard, mais surtout est relativement peu mobilisé en regard de sa concentration dans le solide.

Le **cui**vre est faiblement mobilisé, malgré une teneur initiale élevée.

Le **tungstène** est mis en solution au premier lixiviat, puis très peu, l'essentiel restant en phase solide.

Le **molybdène** est entièrement remis en solution avec une cinétique très rapide.

L'**étain** semble inerte, ce qui laisse supposer qu'il n'a pas la même expression minéralogique que le Pb, ou le Zn avec lesquels il aurait pu former des phases minérales.

La cinétique de mise en solution du baryum est assez proche de celle du Pb et du Mo ce qui peut laisser à penser qu'ils sont tous associés aux chlorures, plutôt qu'aux sulfates.

Sur le plan minéralogique, le test de lixiviation met en évidence le départ des chlorures et la réorganisation des phases calciques avec en particulier la formation d'ettringite. Ce phénomène est très connu des cimentiers, puisque l'ettringite est un constituant des klinkers, favorisant le durcissement ultérieur des ciments.

1.3. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

1.3.1. Analogue naturel - Minéralogie

Les paragenèses à chlorures, sulfates, carbonates sont très fréquentes dans la nature et typique du milieu évaporitique.

Les associations minérales fréquentes de ces séries sont récapitulées dans le tableau 1.4.

		MINERAUX DES SERIES EVAPORITIQUES	REFIDI
Halite	(NaCl)	XXX	XXX
Sylvite	(KCl)	X	
Carnallite	MgCl ₂ KCl 6H ₂ O	•	
Bischofite	MgCl ₂ 6 H ₂ O	•	
Anhydrite	CaSO ₄	XXX	XXX
Gypse	CaSO ₄ 2H ₂ O	XX	
Célestite	SrSO ₄	X	
Polyhalite	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ 2H ₂ O	X	
Dolomite	CaMg[CO ₃] ₂	XXX	
Calcite		X	X
CaCl(OH)			X
Portlandite	Ca(OH) ₂		•
Ettringite	Ca ₆ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ 26H ₂ O		•

Tabl. 1.4 - Comparaison des associations minérales entre déchets et analogues naturels.

De nombreuses phases minérales du déchet étudié sont fréquentes dans les dépôts évaporitiques (halite, anhydrite, calcite), mais des différences subsistent.

La dolomite est un minéral très fréquent des évaporites, mais absent du déchet. Ceci tient à l'origine de ces dépôts, souvent formés par évaporation de tranches d'eau de mer (Zechstein en Allemagne, Bassin messinien de Méditerranée,...) ce qui induit la formation de carbonates d'une part et de sels de magnésium d'autre part, ces derniers étant absents du déchet étudié.

L'hydroxychlorure de calcium [CaCl(OH)] n'est pas un minéral connu dans la nature, car les chlorures y forment d'abord des sels de sodium, puis magnésium en raison de la disponibilité de ces éléments. Par contre les chlorures de calcium (CaCl₂) sont très fréquents dans les REFIDOM.

La portlandite Ca(OH)₂ comme tous les hydroxydes d'alcalin sont des bases fortes, stables en milieu fortement alcalin, et n'existent pas dans la nature. Par contre, ce minéral est un constituant des ciments durcis se formant par hydratation de la chaux libre.

1.3.2. Analogie chimique avec les évaporites

Sur le plan des éléments majeurs, on peut trouver des séries évaporitiques de composition comparable à ce déchet, en particulier dans les dépôts récents de Sebkhah, mais en sachant que les sulfates seront plutôt du gypse.

La particularité du déchet par comparaison aux formations naturelles banales, réside dans son contenu en métaux lourds, très élevé.

Il existe cependant des concentrations métalliques connues accompagnant des séries d'anhydrite et gypse comme à Myrthengraben en Autriche (Tufar W., 1982).

Ces formations sont enrichies en Cu, As, Pb, Zn, Fe, S, Sb, Sn et ces métaux s'expriment sous forme de sulfosels complexes, énarigite (Cu_3AsS_4), tennantite (Cu_3AsS_3), stibnite (Cu-Zn-Sn-S) et de sulfures telles la bravoïte ($(\text{Ni, Fe})\text{S}_2$), la wurtzite (ZnS), la galène (PbS) et la pyrite (FeS_2).

Les phases minérales de type halite ne sont pas signalées dans ce gisement, ce qui peut signifier qu'elles ont été dissoutes dans les conditions proches de la surface, mais qu'elles existent à plus grande profondeur.

1.3.3. Comparaison avec les gypses industriels

D'autres procédés industriels conduisent à la formation de gypse souvent appelé gypses chimiques par opposition des gypses naturels. Parmi ceux-ci :

- la production d'acide phosphorique par attaque sulfurique donne le phosphogypse ;
- le traitement des émissions de SO_2 donne les FGD ("flue gaz de-sulphurization").

Le produit étudié ici diffère sensiblement de l'un et de l'autre, mais la comparaison pourrait être intéressante par les usages industriels qu'on essaie de trouver aux gypses chimiques.

Dans tous les cas, ces produits sont constitués de gypse presque exclusivement.

a) Le phosphogypse

Il contient peu d'impuretés qui sont pour l'essentiel des terres rares et de l'uranium ; un exemple d'analyse est donné dans le tableau 1.5.

CaO	22,4
SO ₃	32,2
P ₂ O ₅	1,2
F	0,3
Al ₂ O ₃	0,03
Fe ₂ O ₃	0,15
Ln ₂ O ₃	0,33
humidité	35

Tabl. 1.5. Analyse d'un phosphogypse dérivé de l'apatite de Kola.

b) La composition des FGD

Elle varie avec le procédé industriel qui en est à l'origine, mais les FGD peuvent être relativement peu chargés en métaux (voir tabl. 1.6.).

German Natural Gypsum Compared With High Grade FGD Gypsum [1]

Components	High grade FGD-Gypsum		Natural Gypsum
	Range	Min. requir. (since 6-1987)	
Free Moisture w %, wet	6 - 10	10	0.2 - 3
CaO w %, dry	30 - 32.6	-	31.7 - 32.7
SO ₃ "	42 - 46.5	-	45.4 - 45.5
Crystalwater "	19 - 20.7	-	19.9 - 20.3
CaSO ₄ * n H ₂ O "	91 - 99.8	95	97 - 98.5
CaCO ₃ - MgCO ₃ "	0.05 - 5	(1.5)	0.15 - 1.6
SiO ₂ mg/kg, dry	1700 - 6500	25000	5000 - 6500
Al ₂ O ₃ "	1000 - 5000	3000	< 5000
Fe ₂ O ₃ "	140 - 1300	1500	600 - 4200
MgO "	100 - 800	1000	5000 - 14000
Na ₂ O "	100 - 200	500	95 - 140
K ₂ O "	200 - 1200	600	80 - 400
SO ₂ (sulfite) "	10 - 700	2480	0
F ⁻ "	30 - 950	-	55 - 75
Cl ⁻ "	10 - 100	100	70 - 80
As "	< 1	-	< 1
Pb "	3 - 6	-	4 - 20
Cd "	< 0.2	-	0.2 - 2.8
Hg "	0.5 - 1.1	-	< 0.5
Se "	0.5 - 10	-	< 0.5
Tl "	< 1	-	< 1
Zn "	7 - 13	-	6 - 12

Tabl. 1.6 - Comparaison de la composition de gypse naturel d'Allemagne avec celle de gypses de FGD.

1.3.4. Conclusion

En résumé, ce résidu de fumée d'incinération (Refidi, Tredi Strasbourg) s'apparente clairement aux séries sédimentaires évaporitiques.

Elles sont très fréquentes puisque ces faciès se sont développés dans les séries triasiques et affleurent largement dans les Vosges françaises et dans les Alpes. La minéralogie du résidu en diffère à cause de la présence de certains chlorures non identifiés à ce jour dans les séries évaporitiques.

De plus le contenu métallique élevé (2 %) du déchet est peu fréquent dans ces roches. Cependant, il existe un gîte à gypse et anhydrite, et à contenu métallique élevé situé en Autriche à Myrthengraben.

D'autre part, les cinétiques complexes de mise en solution des métaux lors des tests simples de lixiviation permettent d'envisager, si l'enjeu économique le justifie, des améliorations de la stabilisation de tels produits avec valorisation partielle.

1.4. REFERENCES

Bogue R.H. (1952) - La Chimie du Ciment Portland - Eyrolles, p. 586.

Tufar W. (1982) - A new type of sulphosalt mineralization in the Myrthengraben Gypsum deposit, Semmering, Lower Austria in ore Genesis. The State of the Art, Springer Verlag, 805 p.

Anonyme (1979) - Dépôts évaporitiques - Illustration et interprétation de quelques séquences. Technip, p. 266.

Anonyme (1991) - Second international conference on FGD and Chemical Gypsum May 12-15, 1991, Toronto Canada - Ortech.



2. ETUDE DU DECHET N°3 (scorie de seconde fusion - France Déchets)

2.1. CARACTERISATION

2.1.1. Description macroscopique

Le déchet n°3 se présente sous forme de poudre hétérogène sombre contenant des agrégats brun sombre, des agrégats rouge sombre et de rares agrégats blancs. Sont aussi présents des individus à cassure conchoïdale faits de matière vitreuse noire à éclat résineux.

2.1.2. Description microscopique

Cette poudre hétérogène est composée d'individus dont la taille varie du millimètre au micron. Les individus ayant une taille supérieure à la dizaine de microns sont constitués de plusieurs phases.

2.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut

Cette analyse a mis en évidence les minéraux suivants : magnétite (Fe_3O_4), NaCrO_2 , wustite (FeO), NaFeS_2 (probable), ramsdellite (probable) (MnO_2).

2.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 2.1.

2.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB (EDS)

Les individus hétérogènes dans leur grande majorité sont constitués (fig. 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6) par la juxtaposition :

- de phases à Fe, S, Na contenant des inclusions riches en Fe ou Pb (fig. 2.2A, 2.3A et fig. 2.6A) ;
- de phases à Pb et à Fe seul.

Ils sont plus rarement constitués par des phases à Pb incluant du Si. Les minéraux fins qui donnent le fond de la poudre sont constitués en majorité par l'association Fe, S, Na. Il existe quelques individus isolés constitués de Fe, Cr, de Mn ou Mg, de Fe seul accompagné de traces de Ni (fig. 2.6.C et 2.7A et B).

La distribution du calcium apparaît limitée à quelques plages seulement (fig. 2.3B).

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
< 0,05	4,9	0,8	46,1	1,35	0,7	15,4	0,42	0,13	0,7	3,75	74,25	0,2	-3,82
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
80	< 0,01	7,1	10,4	3,65	< 0,01	6,4	< 0,2	< 10	< 2	109	131	2431	42
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo %	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
979	3070	1797	1055	48	< 20	< 20	149	2.9	542	3134	1792	2080	< 20
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
40	36	42500	< 10	< 20									

Tabl. 2.1 - Echantillon Record 3 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

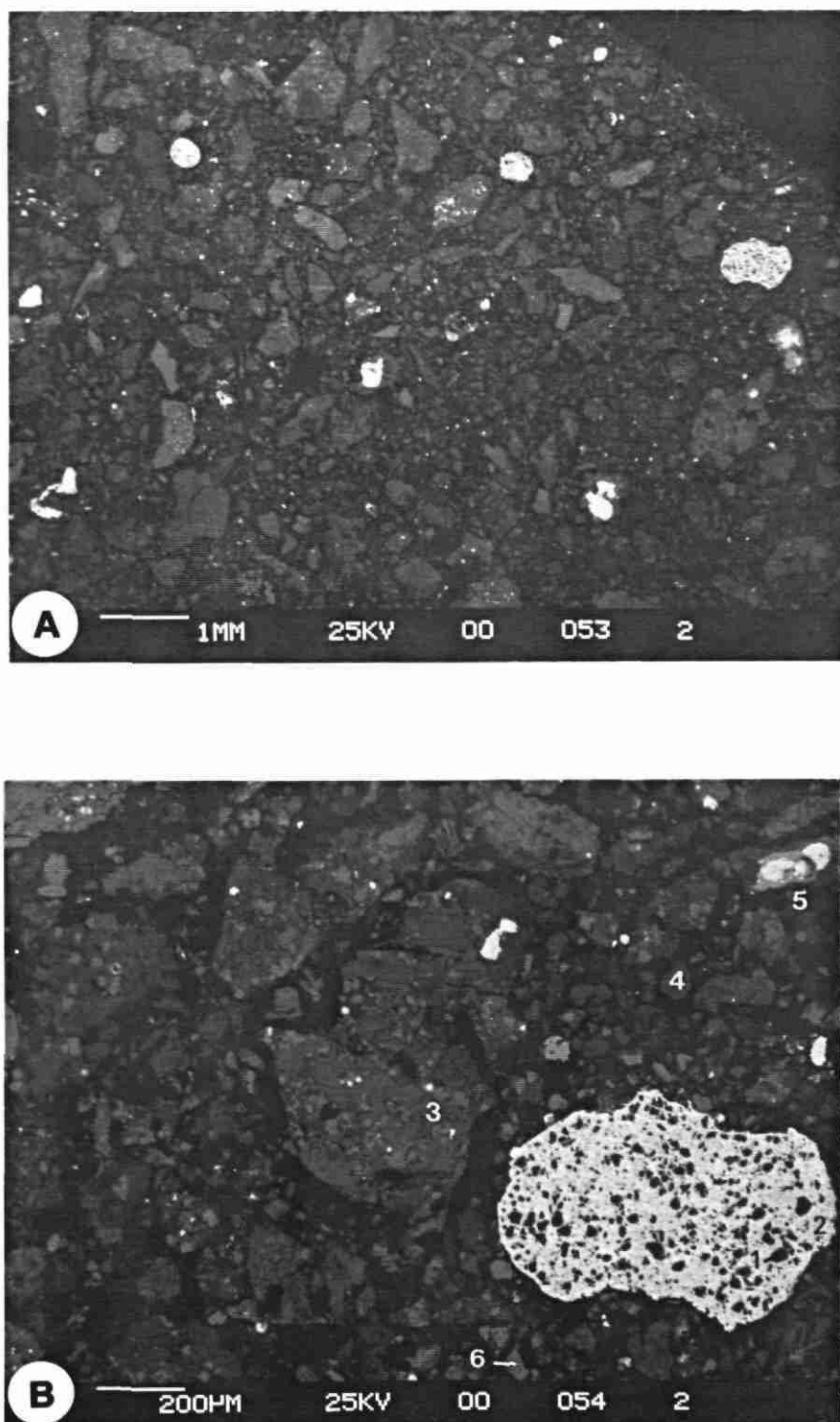


Fig. 2.1 - Echantillon Record 3. Section polie (clichés en électrons rétrodiffusés) ; poudre hétérogène. A : vue générale ; B : détails. (1, 2, 3, 4, 5, 6 points d'analyse semi-quantitative se reporte aux figures 2.5, 2.6, 2.7).

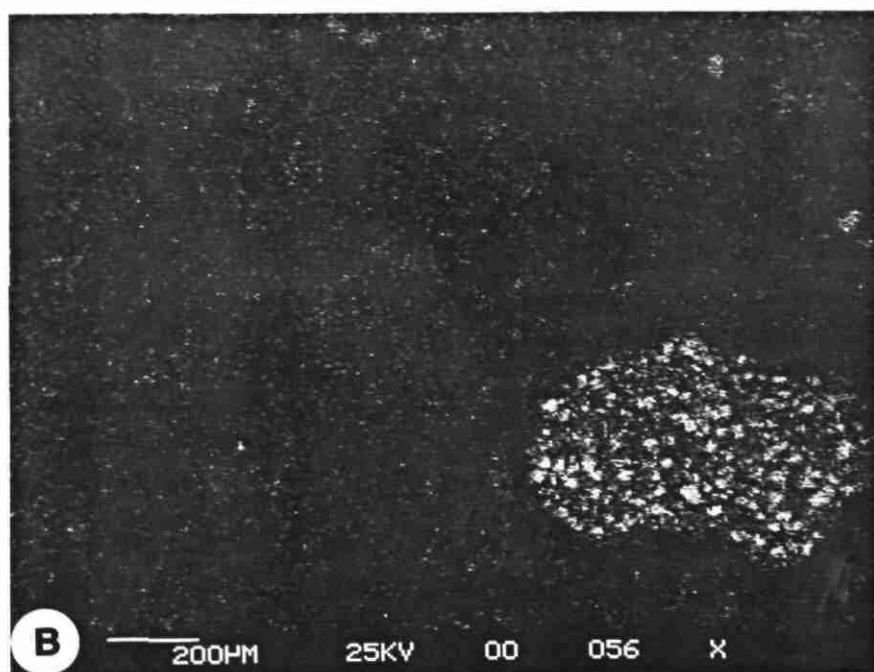
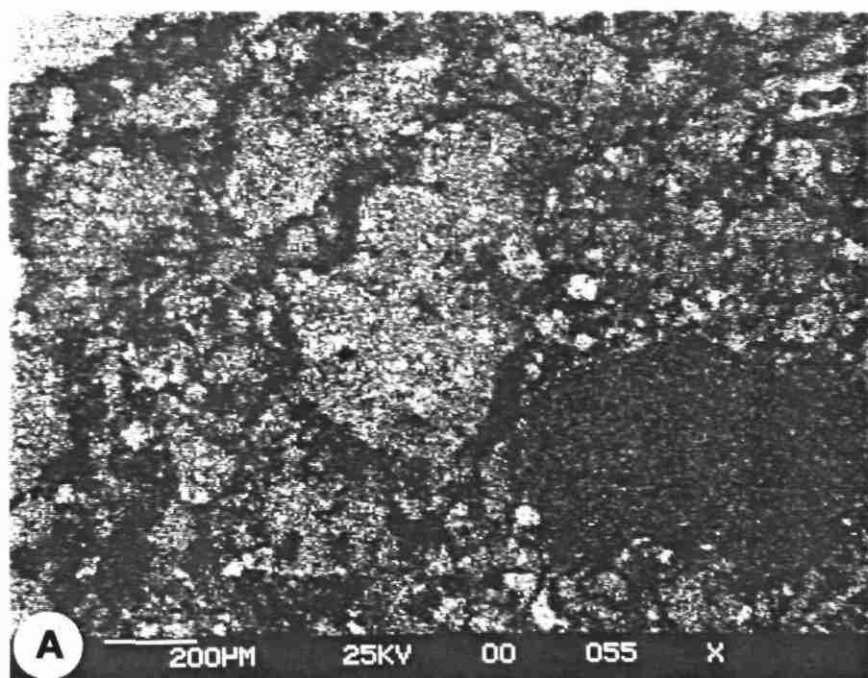


Fig. 2.2 - Echantillon Record 3 - Section polie (clichés de répartition d'éléments).
A : Fe ; B : Si.

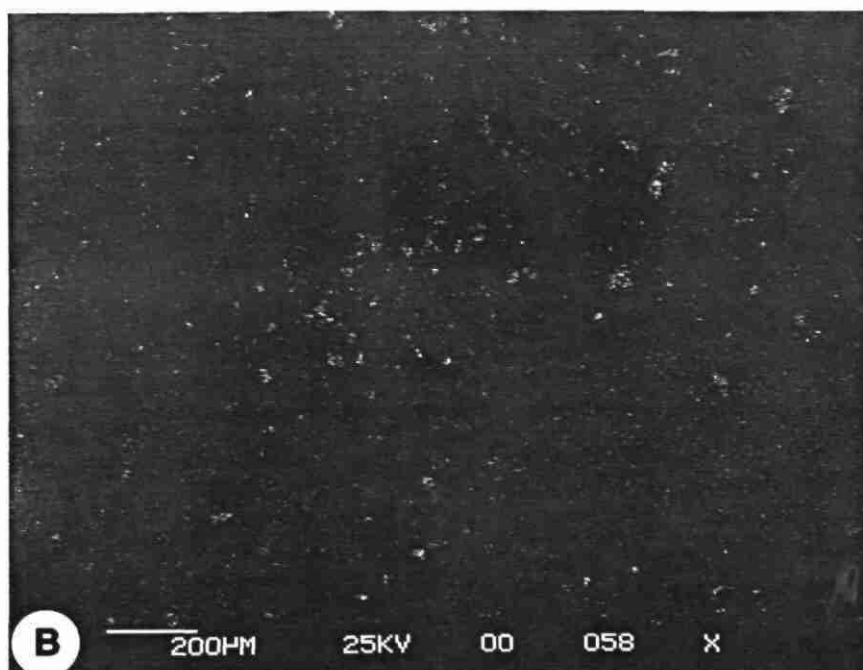
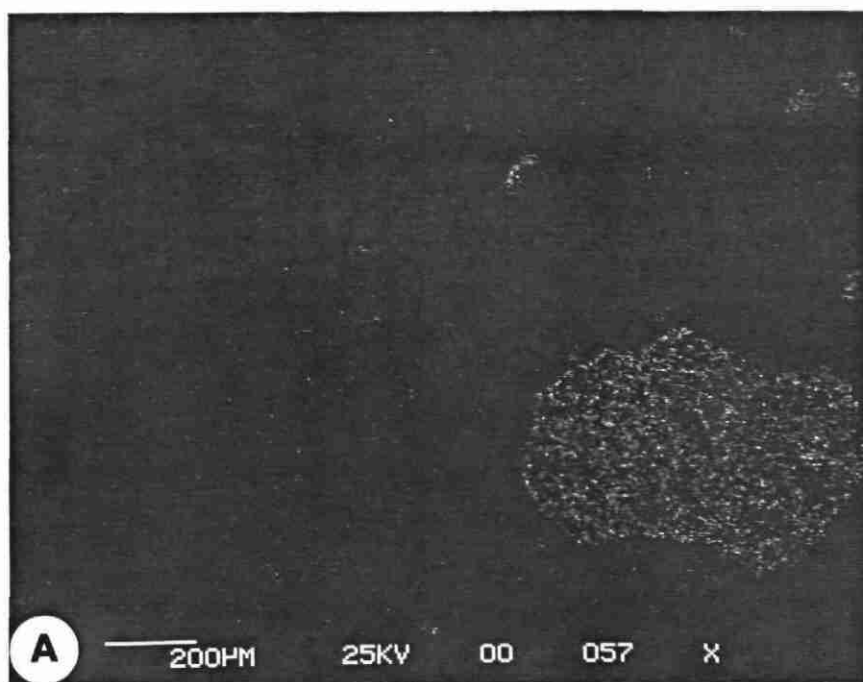


Fig. 2.3 - Echantillon Record 3 - Section polie (clichés de répartition d'éléments).
A : Pb ; B : Ca.

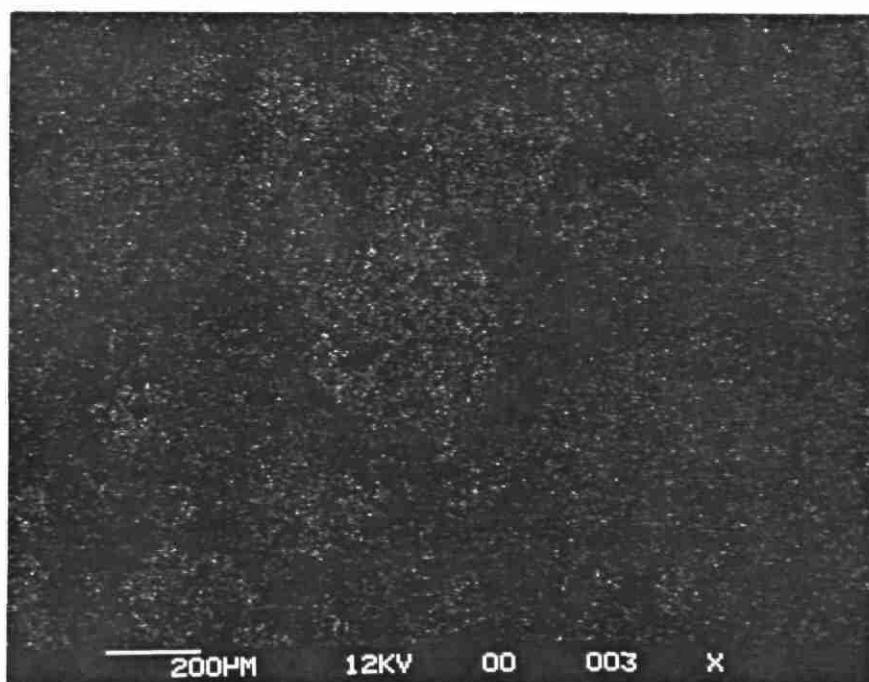


Fig. 2.4 - Echantillon Record 3 - Section polie (cliché de répartition d'éléments) : Na.

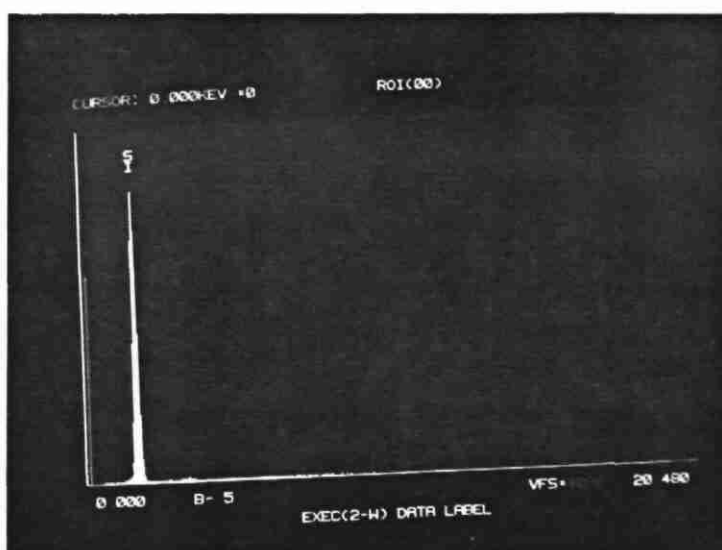


Fig. 2.5 - Echantillon Record 3 - Section polie, analyse semi-quantitative d'élément. Point 1, cf. fig. 2.1.

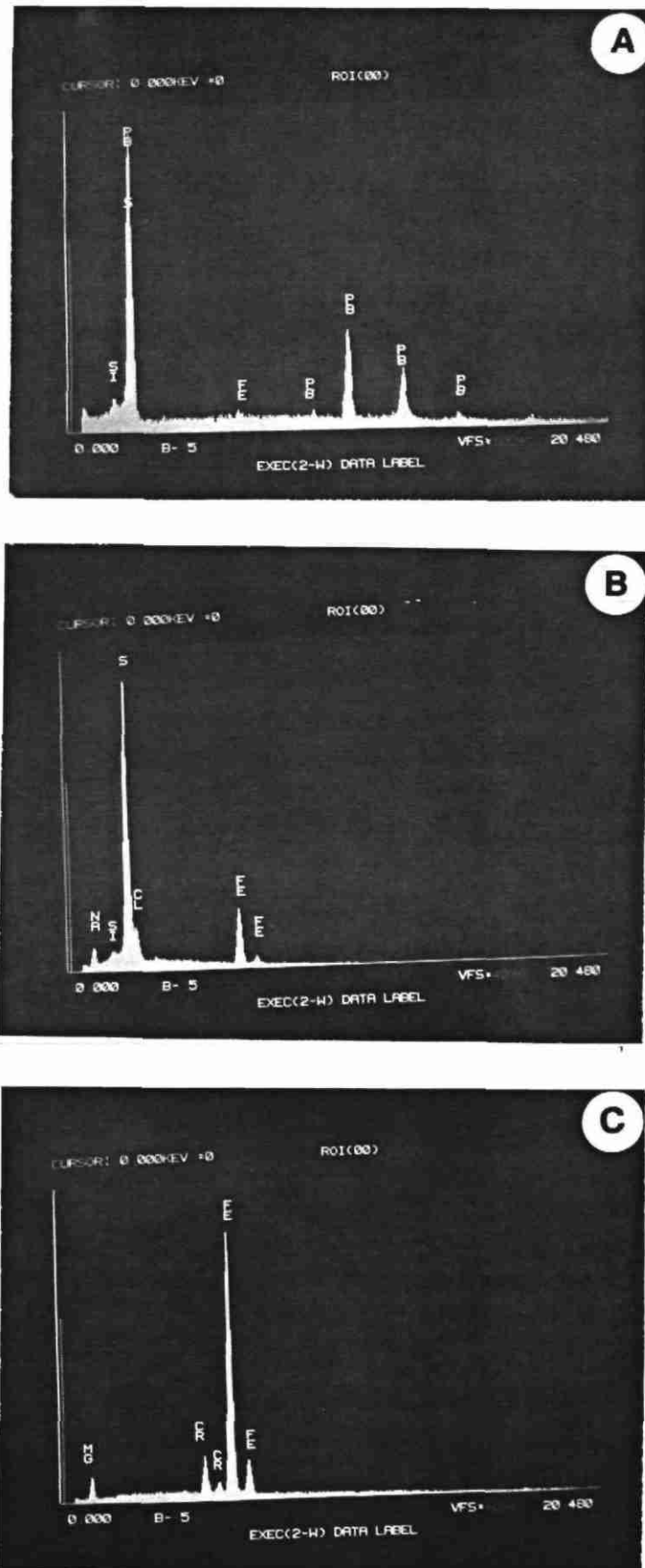


Fig. 2.6 - Echantillon Record 3 - Section polie, analyse semi-quantitative d'éléments. Points 2 (A), 3 (B), 4 (C) (cf. fig. 2.1).

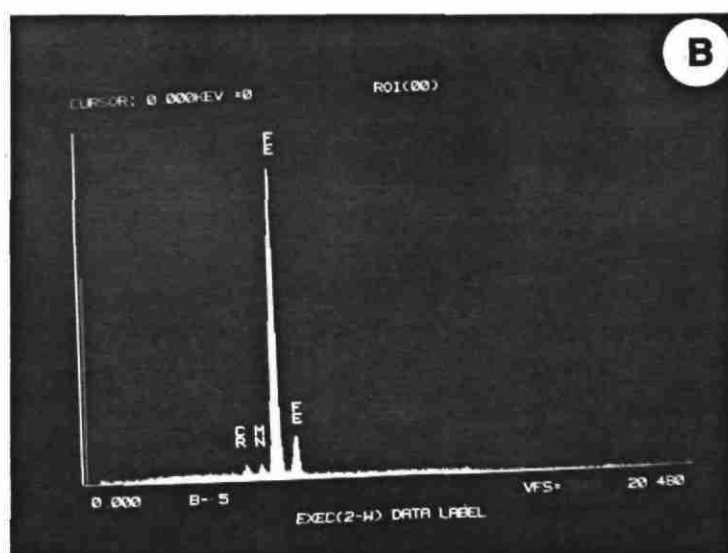
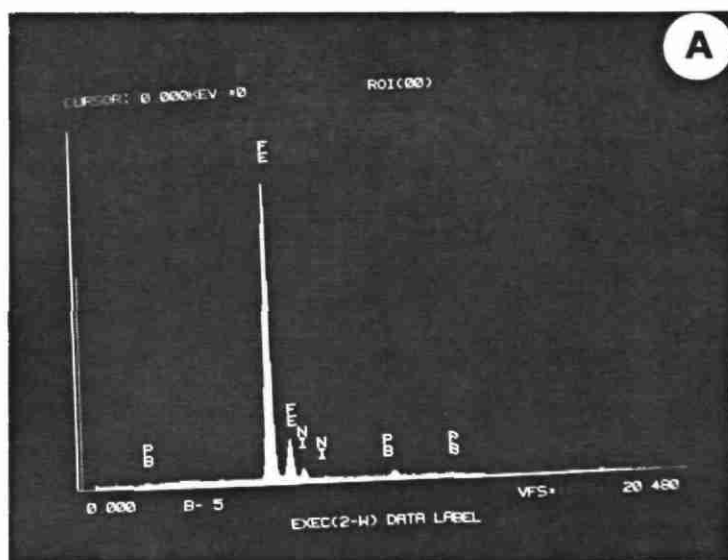


Fig. 2.7 - Echantillon Record 3 - Section polie, analyse semi-quantitative d'éléments. Points 5 (A), 6 (B) (cf. fig. 2.1).

2.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

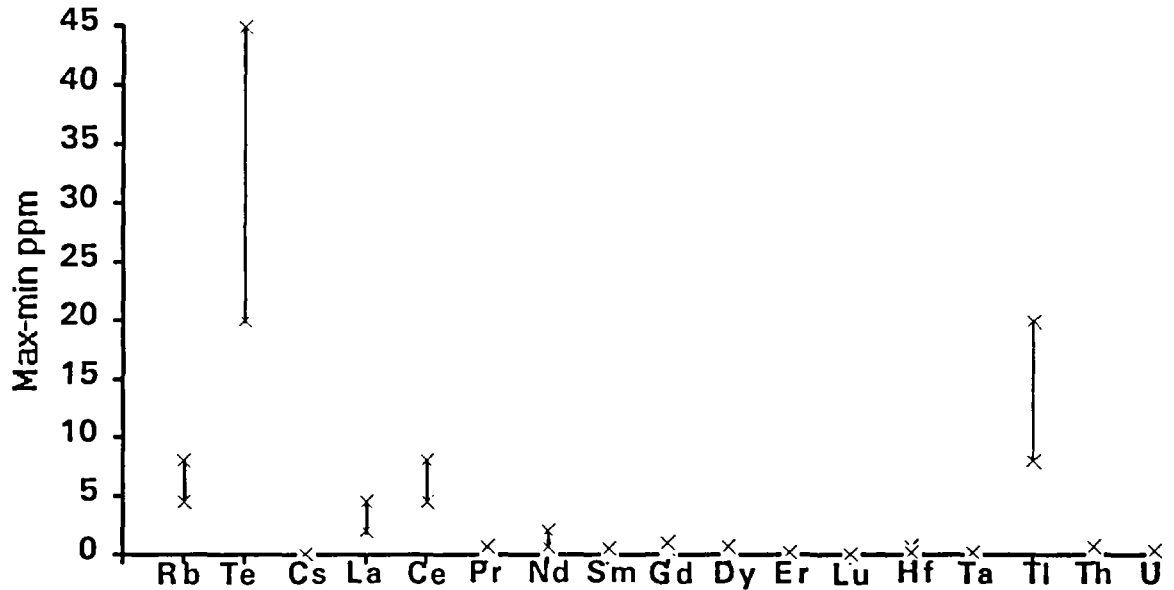


Fig. 2.8 - Echantillon Record 3. Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

2.1.7. Remarques

Cet échantillon présente une forte réactivité avec l'humidité. Exposé à l'air, il présente une augmentation de volume probablement en relation avec NaFeS_2 qui réagit et donne du sulfate de type Na_2SO_4 qui correspondrait à une espèce polymorphe de la thénardite [Na_2SO_4]. Ceci est en accord avec les raies supplémentaires obtenues aux rayons X après exposition de l'échantillon à l'air pendant plusieurs jours.

Concernant les éléments dosés de manière semi-quantitative, il faut noter une anomalie en Te et en Ti. Cette anomalie est voisine des teneurs trouvées dans les environnements minéralisés (Möller *et al.*, 1983 ; Ikramuddin, 1983 ; Leistel, 1993).

Les teneurs en terres rares (fig. 2.9) sont faibles comparées avec les teneurs moyennes de la croûte terrestre ($\cong 100$ et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution relative montre une anomalie négative légère dans la distribution du néodyme et du samarium. Le lutétium est au-dessous du seuil de détection.

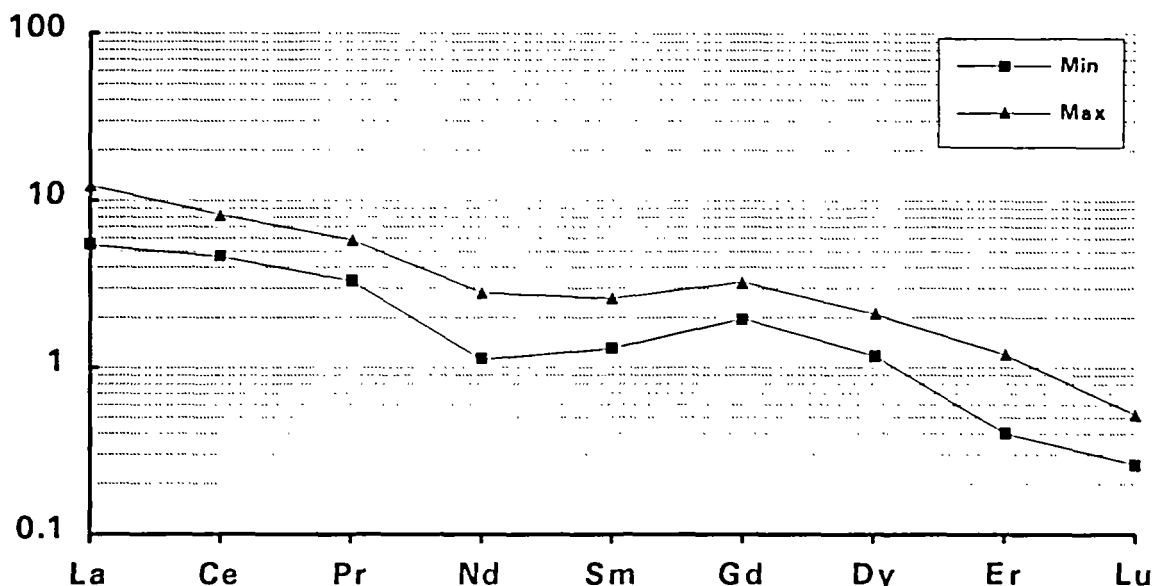


Fig. 2.9 - Echantillon Record 3. Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

2.2. ESSAI DE LIXIVIATION

Cet essai a été réalisé avec les mêmes objectifs que pour le déchet n°1.

2.2.1. Protocole analytique

L'échantillon a été traité par lixiviation selon la norme AFNOR NFX31-210 avec analyse des quatre lixiviats pour les métaux lourds dominants, calcul de bilans par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant.

2.2.2. Résultats

Unité	Pb mg/k	Zn mg/k	Cu mg/k	Ni mg/k	As mg/k	Cr mg/k	Cd mg/k	Sn mg/k	Sb mg/k	Ba mg/k
B inf	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05
B sup	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00
LIXI 1	0,04	0,04	0,09	0,09	82,5	0,09	0,5	53,2	49,6	0,045
LIXI 2	1	7,5	0,09	0,09	0,09	0,09	0,2	0,09	0,09	0,83
LIXI 3	36,5	2,1	0,3	0,04	0,09	0,09	1,7	1,1	7	6
LIXI 4	37,5	9,6	0,3	0,04	82,5	0,29	2,4	54,3	56,6	6,83

Tabl. 2.2 - Résultats bruts. (N.B. : lixi 4 correspond à la somme des lixiviats).

2.2.3. Diagrammes de bilans

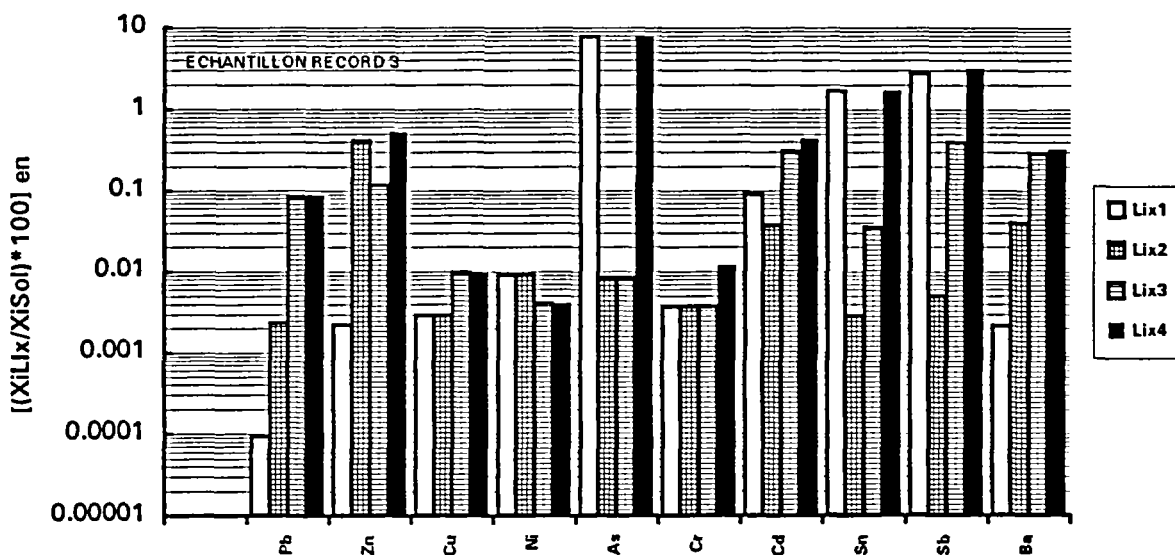


Fig. 2.10 - Bilan de la lixiviation, Xi concentration de l'élément i dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

2.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

Minéral	Formule chimique	Echantillon brut	Résidu de lixiviation tamisé
MAGNETITE	Fe ₃ O ₄	+	+
	NaCrO ₂	+	+
WUSTITE	FeO	+	+
RAMSDELLITE	MnO ₂	+	+
	NaFeS ₂	+	+

Tabl. 2.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu tamisé après lixiviation. (N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée).

Minéral	Formule chimique	Cristallites brillants tabulaires	Cristallites plus ternes plus irréguliers	Cristallites ternes irréguliers	Métalliques malléables
WUSTITE	FeO			+	
MAGNETITE	Fe ₃ O ₄			+	
SOUFRE	S			+	
	FeMn ₄	+	+		
	Na ₄ FeO ₃	+	+		
GOETHITE	FeO(OH)		+		
AMORPHES	?	+	+		
PLOMB	Pb				+
FERRIHYDRITE	5Fe ₂ O ₃ .9H ₂ O				+

Tabl. 2.4 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Eléments triés par leurs affinités macroscopiques. (N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée).

2.2.5. Conclusion

Les analyses radiocristallographiques montrent dans le résidu tamisé un enrichissement en phases insolubles et l'appauvrissement en minéral du groupe de la thénardite (NaFeS₂). L'analyse des éléments triés apporte aussi des réponses au niveau de la spéciation des métaux dans le solide avec la présence de FeMn₄, de plomb métal et de Na₄FeO₃. Il faut aussi noter la présence de phases ferrifères hydratées induite par les processus physico-chimiques impliqués par la lixiviation.

2.3. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

2.3.1. Minéralogie

L'échantillon est constitué de particules de nature très différente, mais surtout cristallines.

La paragenèse est essentiellement oxydée, avec de la magnétite [Fe₃O₄], NaCrO₂, la wüstite [FeO], la ramsdellite [MnO₂], un sulfure [NaFeS₂] et des métaux [Pb, Fe].

2.3.2. Composition chimique

Le fer est l'élément dominant de cet échantillon (46 %) et paradoxalement le second élément en proportion est le sodium.

La perte de poids à 40°C est faible traduisant l'absence de minéraux hydratés. La perte de poids négative à 450°C est probablement due à des phénomènes d'oxydation (du fer ?). De ce fait, ce chiffre (- 3,82 %) représente probablement un bilan entre des oxydations qui se traduisent par un gain de masse où le fer doit jouer un rôle majeur, et des oxydations en produits volatils (CO₂, SO₂) qui entraînent une perte de masse. Pour analyser correctement l'ensemble de ces réactions, des analyses thermopondérales couplées à la diffraction de rayons X sont nécessaires.

Les teneurs en soufre et carbone sont fortes (respectivement 10,4 et 7,1 %).

Le contenu en métaux lourds est très élevé, environ 6 %, dont 4,2 % de plomb. Ceux-ci se trouvent probablement en partie sous forme métallique, mais peuvent être également recombinaés en sulfosels avec As (1055 ppm), Sb (1792 ppm). Seule une étude minéralogique approfondie pourrait permettre de faire la part de l'un et de l'autre.

Beaucoup de ces métaux peuvent également être en substitution dans les phases minérales majeures (V, Cr, Zn, Sn) dans les oxydes et en particulier la magnétite ; Zn, Cu, Ni, Mo, Pb, Sn dans les sulfures.

Il y a très peu d'halogènes (F = 80 ppm). Les métaux tels Ni, Cu, Mo, peuvent être associés à la ramsdellite.

2.3.3. Lixiviation

Le plomb, et moins clairement le zinc, ont une cinétique de mise en solution assez lente.

Le cuivre et le nickel sont très faiblement remis en solution.

L'étain, comme l'arsenic et l'antimoine, passe en solution dans le premier lixiviat, ce qui permet de supposer que ces éléments sont associés sous forme de sulfosels.

2.3.4. Analogues naturels

Il n'y a pas de matériaux naturels qui associent en quantité importante fer, sodium et plomb, bien que l'on trouve des concentrations de chacun d'eux à des teneurs plus élevées que celles de cet échantillon.

Ainsi la magnétite est un minéral banal dans la nature, formée à haute température. Il est présent dans la plupart des roches magmatiques à l'état de trace (granite, basalte,...) mais forme des concentrations de divers types :

- les itabirites qui peuvent atteindre des teneurs de 65 % en Fe₂O₃ sont des associations de magnétite et quartz. Elles sont très répandues en Afrique et Amérique du Sud ;
- les skarns à magnétite, de volume généralement plus petit que les gîtes précédents, sont une association de magnétite et carbonates. Ils sont fréquents en Amérique du Nord, où dans l'Oural (Magnitnaïa,...), mais se rencontrent également en France, comme à Costabonne dans les Pyrénées ;

- les carbonatites, métamorphisées ou non, donnent des concentrations à magnétite (et souvent apatite) comme à Mineville (USA) ou Kiruna en Suède.

La wüstite n'est pas un minéral connu dans la nature. La question de son existence sous le nom de iozite, a été posée une fois concernant les microcristaux dans des verres basaltiques à pyroxènes et feldspaths.

NaCrO_2 n'existe pas dans la nature, et l'association dans une même phase minérale du chrome et du sodium est inconnue.

NaFeS_2 n'est pas un minéral du milieu naturel. Par ailleurs, le caractère hygrophile de l'échantillon par simple exposition à l'air peut être en relation avec l'oxydation de ce minéral qui se transformerait en thénardite (Na_2SO_4).

Pour tester cette hypothèse l'étude radiocristallographique a été réalisée sur des échantillons ayant été lixiviés suivant la norme NF 31-210. Celle-ci conclut à la diminution de la proportion de NaFeS_2 dans l'échantillon lixivié et à la formation du sulfate de sodium, phase minérale soluble.

2.3.5. Conclusion

Malgré l'abondance de magnétite dans cet échantillon, minéral très banal dans le milieu naturel, il est difficile de déterminer une formation rigoureusement analogue à ce produit.

Les formations qui en contiennent une très forte proportion sont les itabirites, très répandues en Afrique, mais également les skarns comme ceux de l'Oural en Russie.

De plus une étude minéralogique plus précise afin de caractériser les diverses phases minérales de ce déchet, un réexamen du procédé d'élaboration actuel et la mise en jeu de techniques physico-chimiques, pourraient probablement contribuer à classer les différents constituants en regard de leur stabilité présumée, ou à en valoriser certains.

2.4. REFERENCES

C.R. Soc. Phys. List. nat. Genève, 41, 94, 1924.

Schweiz. Min. Mitt., 4, 355, 1924.

Ikramuddin M., Asmeron Y., Nordstrom P., Kinart K., Martin W., Digby S., Elder D., Nijak W. et Afemari A. (1983) - Thallium: potential guide to mineral deposits. Journal of Geochemical Exploration, vol. 19, pp. 465-490.

Leistel J.M. (1993) - The massive sulphide deposits of South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria: Final Technical Report, Unpublished CEC report n°R05400101, 170 p.

Möller P., Dieterle M., Dulski P., Germann K., Schneider H.J. and Schutz (1983) - Geochemical proximity indicators of massive sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt and the East of Pontic Metallotect. *Mineralium Deposita*, vol. 18, pp. 387-398.



3. ETUDE DES DECHETS N°4a et 4b (catalyseurs usés ELF-ATOCHEM)

3.1. CARACTERISATION DU DECHET N°4a (catalyseurs usés Co-Mo)

3.1.1. Description macroscopique

Ce matériau présente une forte hétérogénéité granulométrique ; il est constitué de billes noires millimétriques à pluri-millimétriques et de débris donnant une poudre noire.

3.1.2. Description microscopique

Ce matériau est composé de billes, de bâtonnets et de débris de taille millimétrique à infra-millimétrique. Leur structure apparaît très hétérogène (fig. 3.1).

3.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut

Cette analyse montre qu'il existe un fort pourcentage d'amorphes et une phase cubique γ - Al_2O_3 . Le pourcentage d' Al_2O_3 apparaît disproportionné par rapport à l'intensité des pics du spectre R-X obtenu.

3.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.1.

3.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)

Comme le montrent les figures 3.1A et B, la composition des individus est très hétérogène. Composé en majorité d'aluminium et de soufre, ces derniers montrent une répartition irrégulière des atomes lourds (plus le $Z = \Sigma$ Masse Atomique des i est fort (fig. 3.1B), plus l'image est claire) qui donnent des taches irrégulières ou disposées en septa dans la masse. Fréquemment ces atomes lourds se disposent en cuticule irrégulière à la périphérie des individus. Ils sont essentiellement composés de Ni, Mo, V, Co, Fe comme le montrent les différents points analysés (fig. 3.2).

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
1,1	6,9	58,5	0,83	0,12	< 0,2	< 0,2	0,31	0,14	< 0,02	15,15	83,05	n.d.	n.d.
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
n.d.	< 0,01	6,8	5,85	1,85	0,03	n.d.	n.d.	16	< 2	90	22640	160	392
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo %	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
52000	94	66	1230	36	< 20	24	4,75	0,6	45	42	40	136	< 20
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
< 10	132	458	< 10	30									

Tabl. 3.1 - Echantillon Record 4a - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

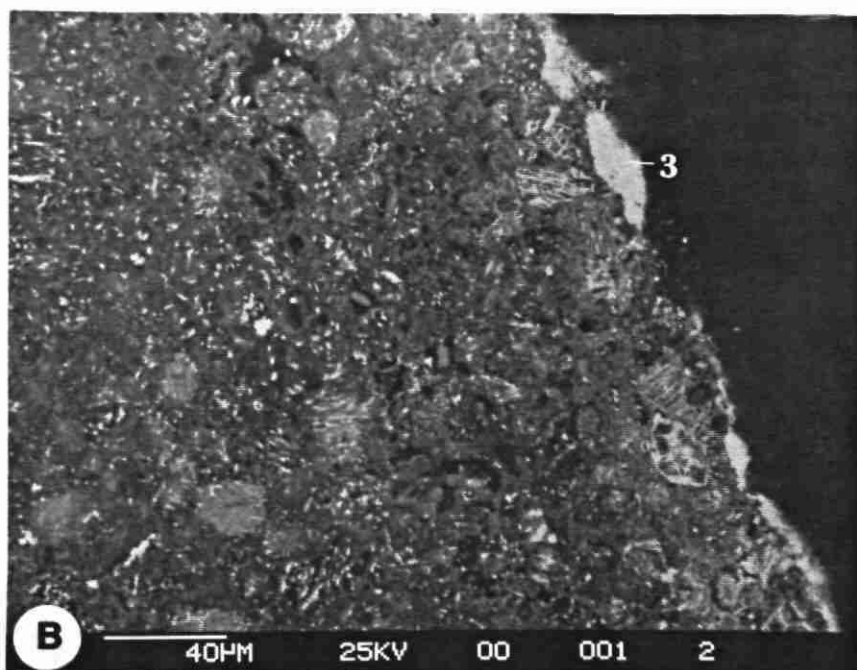
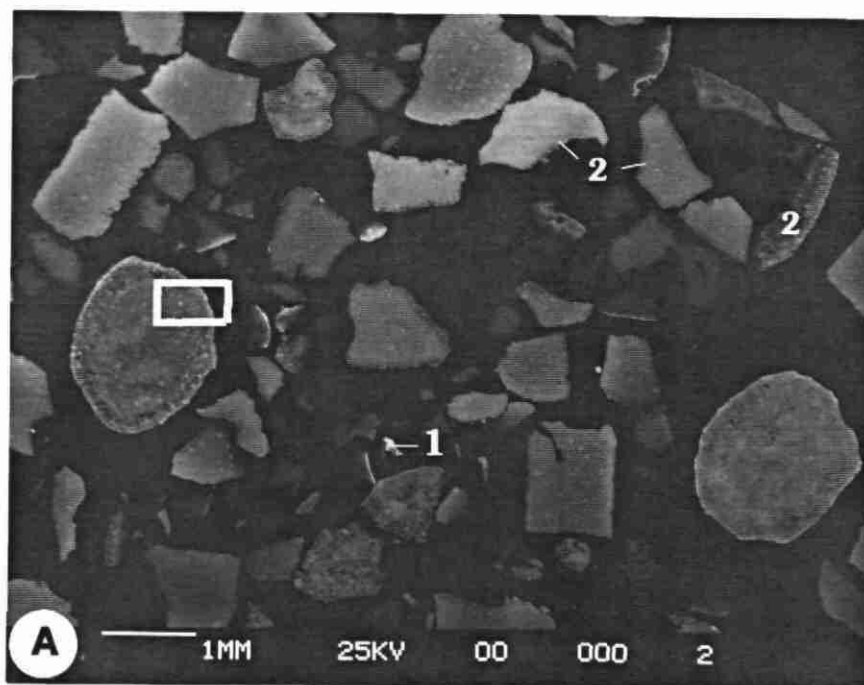


Fig. 3.1 - Echantillon Record 4a - Section polie (clichés en électrons rétrodiffusés), billes, bâtonnets et débris.

A : vue générale ; B : détail de la bille du cliché A.

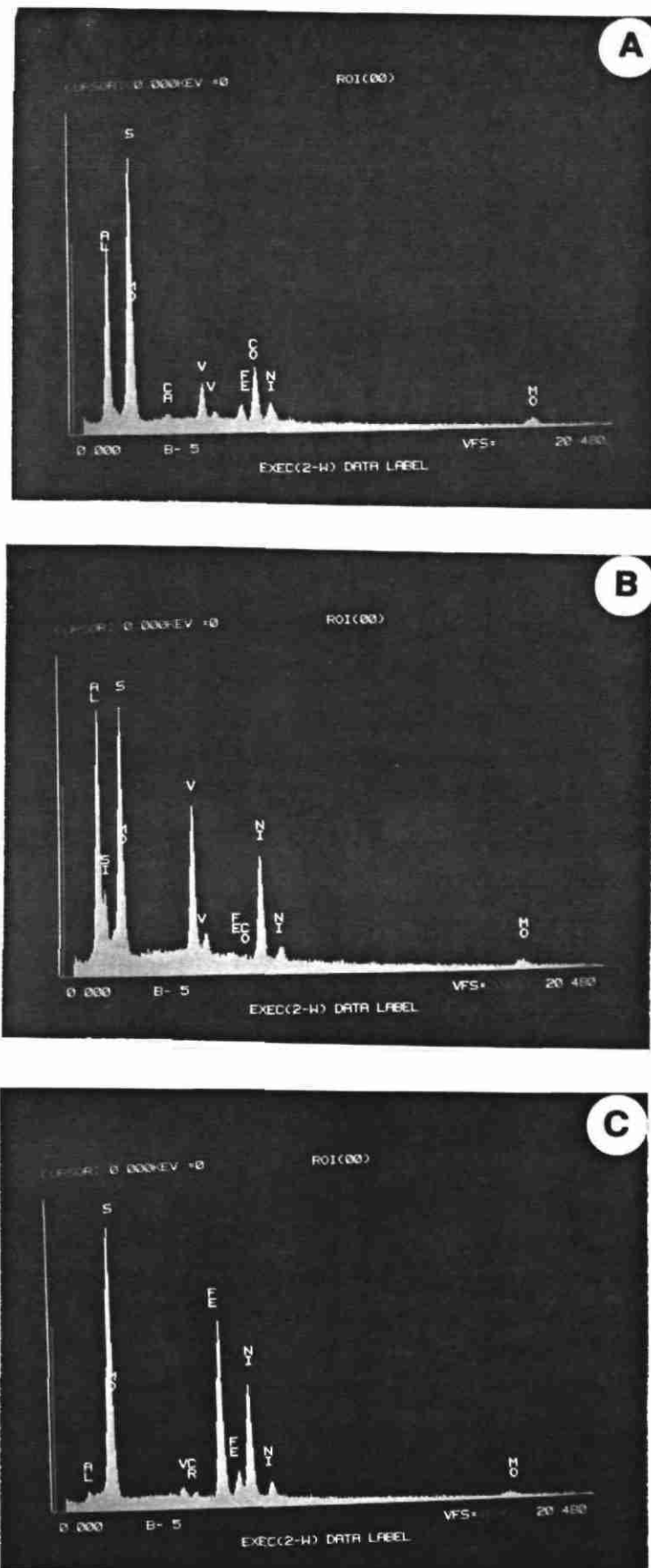


Fig. 3.2 - Echantillon Record 4a - Section polie : analyses semi-quantitatives ; analyses ponctuelles A (1), B (2) et C (3) (cf. fig. 3.1A et b).

3.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

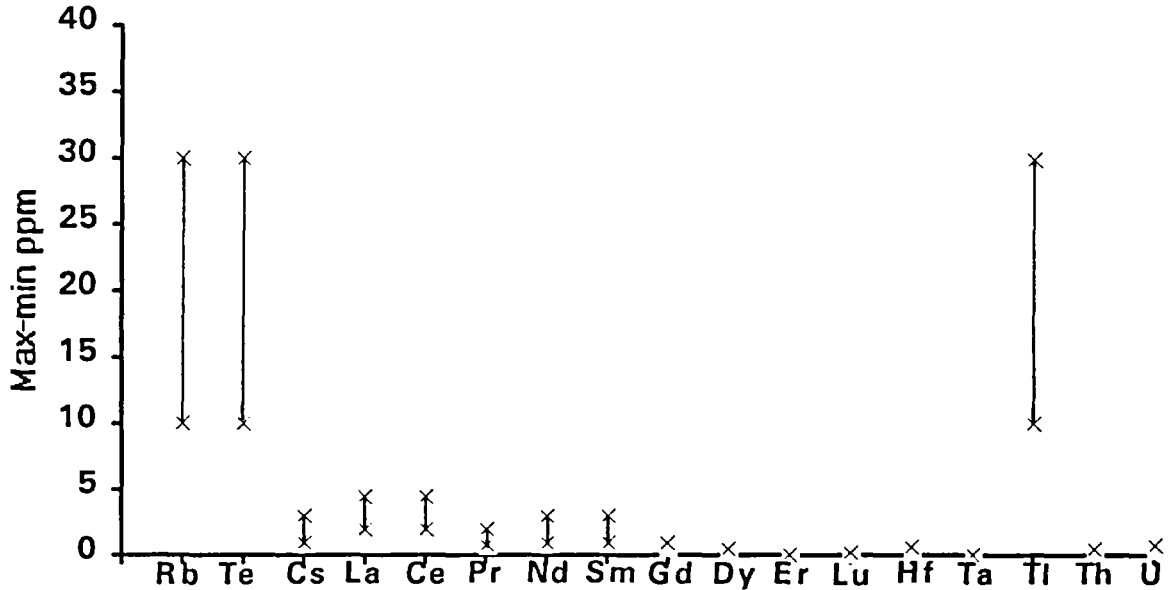


Fig. 3.3 - Echantillon Record 4a - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

3.1.7. Correspondants naturels des espèces artificielles

Il n'existe aucun équivalent naturel de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.1.8. Conclusion

Ce matériau très riche en aluminium ne peut pas être dans sa globalité comparé avec le milieu géologique.

Outre des teneurs non négligeables en carbone total, il présente aussi des teneurs importantes en métaux lourds et métalloïdes Ni, V, As et S. Il faut aussi signaler des anomalies plus discrètes en métaux Pb, Co, Cr, W, Zn, Cd, Sn, Sb.

Dans les éléments en traces dosés de manière semi-quantitative, seuls le Te et le Tl présentent des anomalies significatives. Le Tl présente des teneurs supérieures aux valeurs obtenues dans les systèmes hydrothermaux (Möller *et al.*, 1983I ; Ikramunddin, 1983 ; Leistel, 1993).

Les teneurs en terres rares sont très faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ($\cong 10$ et 100 fois la teneur des chondrites ; fig. 3.4). L'erbium se situe au-dessous du seuil de détection.

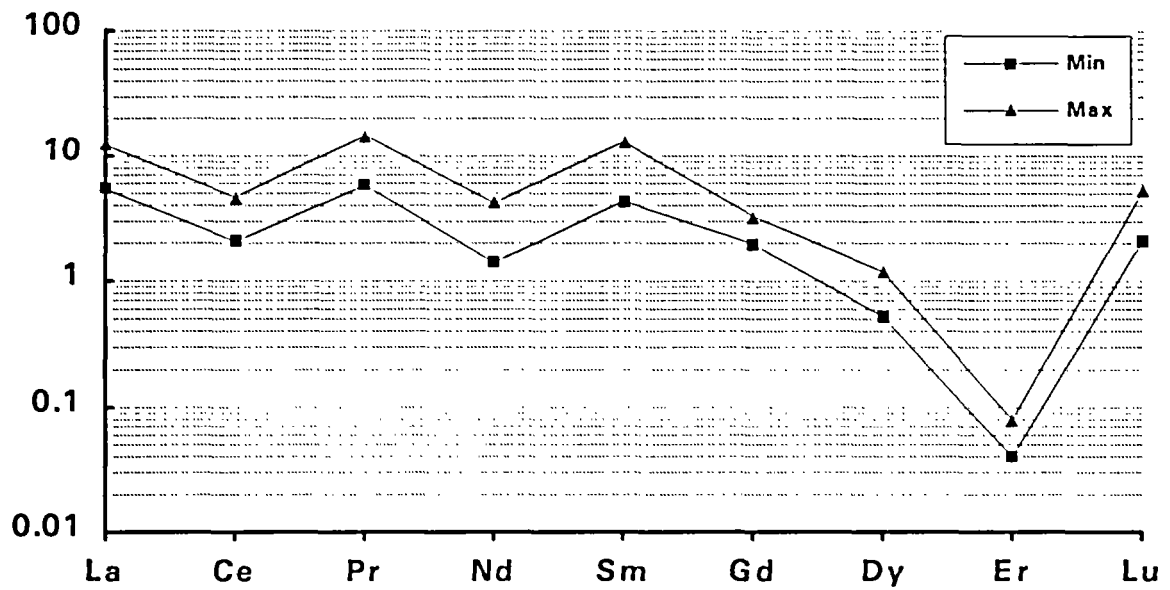


Fig. 3.4 - Echantillon Record 4a - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

3.2. CARACTERISATION DU DECHET N°4b (catalyseurs usés Ni-Mo)

3.2.1. Description microscopique

Le déchet n°4b se présente sous forme de cylindres noirs de taille millimétrique.

3.2.2. Description microscopique

Ce matériau se trouve sous forme de cylindres de taille millimétrique cassés (fig. 3.5A). La composition des matériaux apparaît homogène, faite de deux phases dominantes : (a) une matrice, dans laquelle sont distribués (b) des domaines amiboïdes d'une taille moyenne de l'ordre d'une centaine de microns à quelques dizaines de microns.

3.2.3. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitative (EDS)

Les cylindres montrent une composition assez continue (fig.3.5B et 3.6A, B, C) : Al, S, V, Mo, Ni, P, traces de Si. Seule la répartition variable des atomes lourds assure les contrastes. Il est à remarquer que, outre la répartition des atomes lourds en domaines amiboïdes, il existe aussi un enrichissement en atomes lourds à la périphérie des cylindres.

3.2.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 3.2.

3.2.5. Analyse radiocristallographique sur produit brut

Il existe un fort pourcentage d'amorphes et une phase cubique $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le pourcentage d' Al_2O_3 apparaît disproportionné par rapport à l'intensité des pics du spectre R-X obtenu.

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
4,3	3,75	54,5	0,22	0,22	< 0,2	< 0,2	0,11	0,09	< 0,02	21,05	84,24	n.d.	n.d.
F· ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or %	CNt %	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
n.d.	< 0,01	7,5	6,8	1,8	0,03	n.d.	ppm	< 10	< 2	70	24910	38	282
Ni %	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo %	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	La ppm	Ba ppm
2,8	78	28	375	16	< 20	30	7.8	0.2	58	24	< 10	82	< 20
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
< 10	166	190	< 10	30									

Tabl. 3.2 - Echantillon Record 4b - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

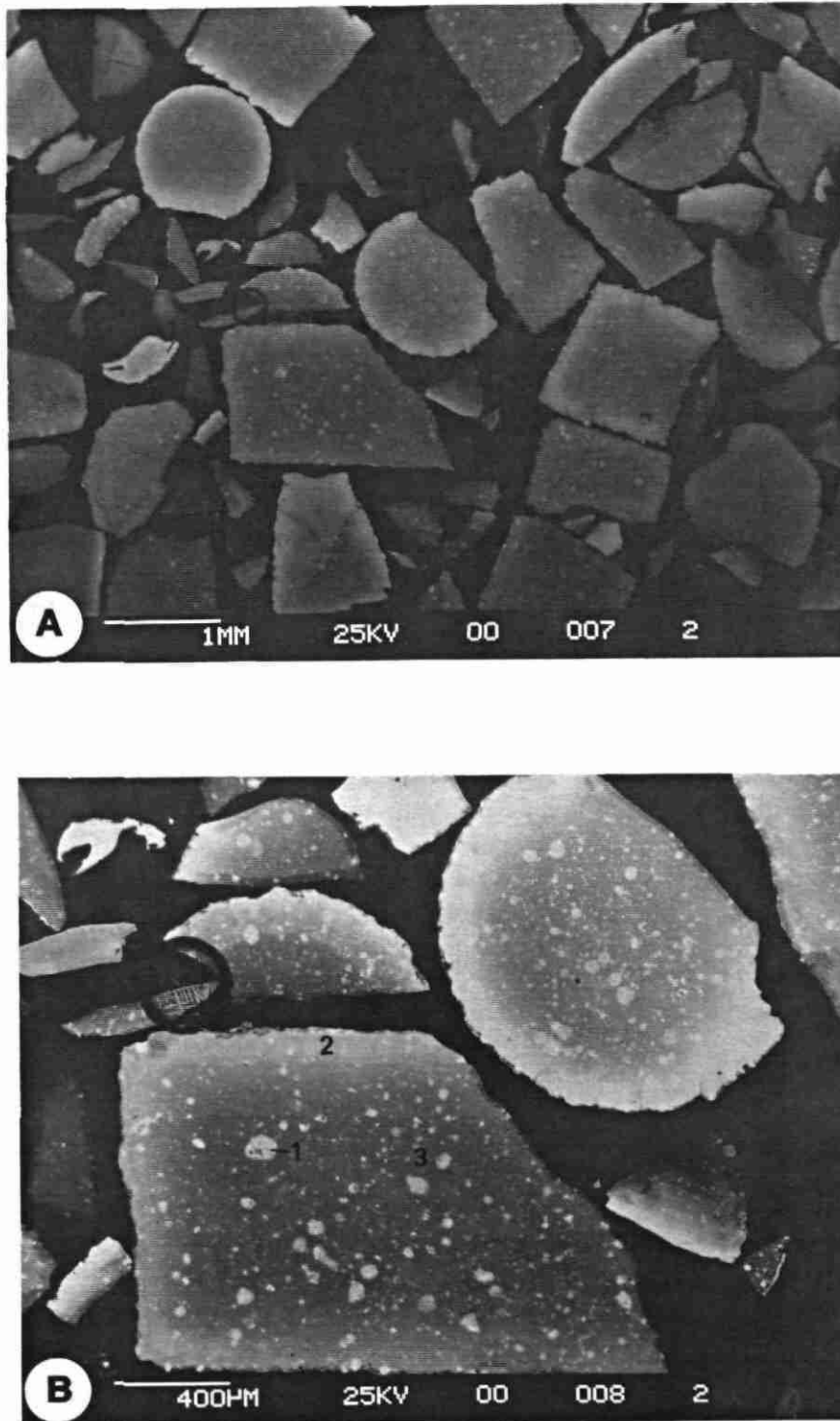


Fig. 3.5 - Echantillon Record 4b - Section polie (clichés en électrons rétrodiffusés), cylindres cassés.
A : allure générale ; B : détail. (1, 2, 3 points d'analyse semi-quantitative, cf. fig.3.6).

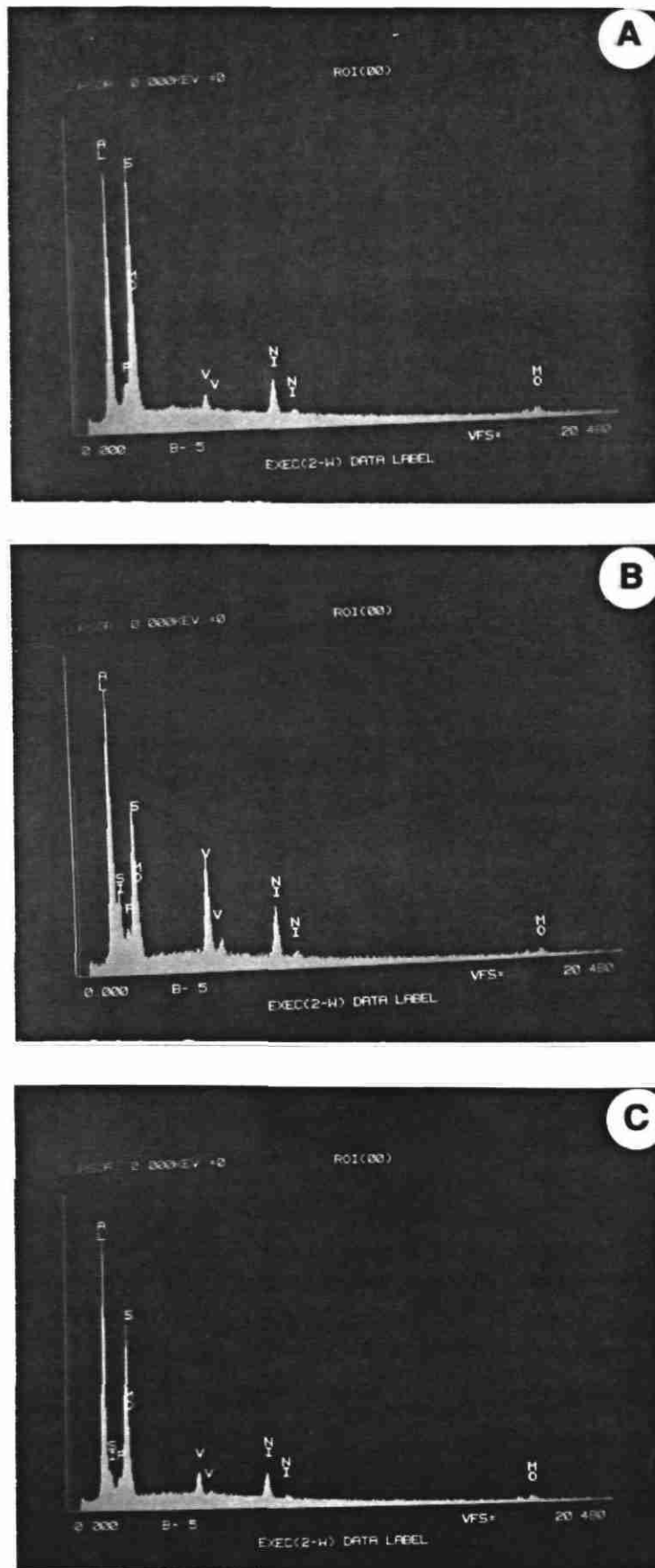


Fig. 3.6 - Echantillon Record 4b - Section polie : analyses semi-quantitatives. A, B, C points 1, 2, 3. (cf. fig. 3.5B).

3.2.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

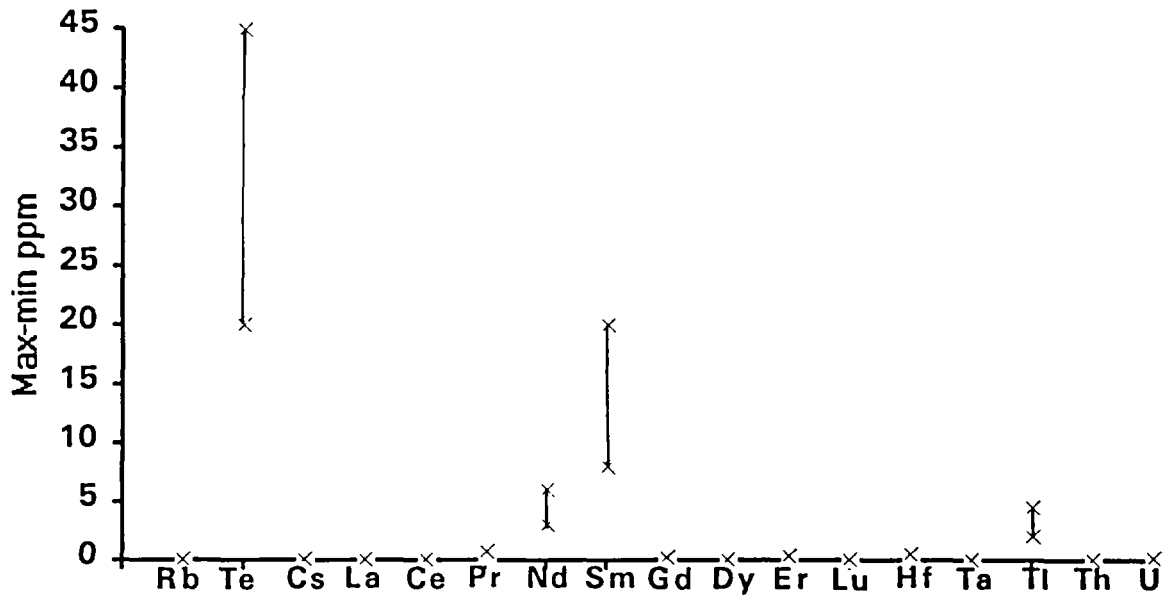


Fig. 3.7 - Echantillon Record 4b. - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

3.2.7. Espèces des déchets et espèces naturelles

Il n'existe aucun équivalent naturel de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.2.8. Conclusion

Ce matériau très riche en aluminium ne peut pas être dans sa globalité comparé avec le milieu géologique.

Il présente de fortes teneurs en C total, S total, Mo, V et des anomalies plus modérées en As, Co, Pb, W, Cu, Cd.

Dans les éléments en traces dosés de manière semi-quantitative, seul Te semble marquer une anomalie.

A l'exception du samarium, les teneurs en terres rares sont très faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ($\cong 100$ et 10 fois la teneur des chondrites). Leurs teneurs sont en majorité au-dessous du seuil de détection de l'ICP-MS.

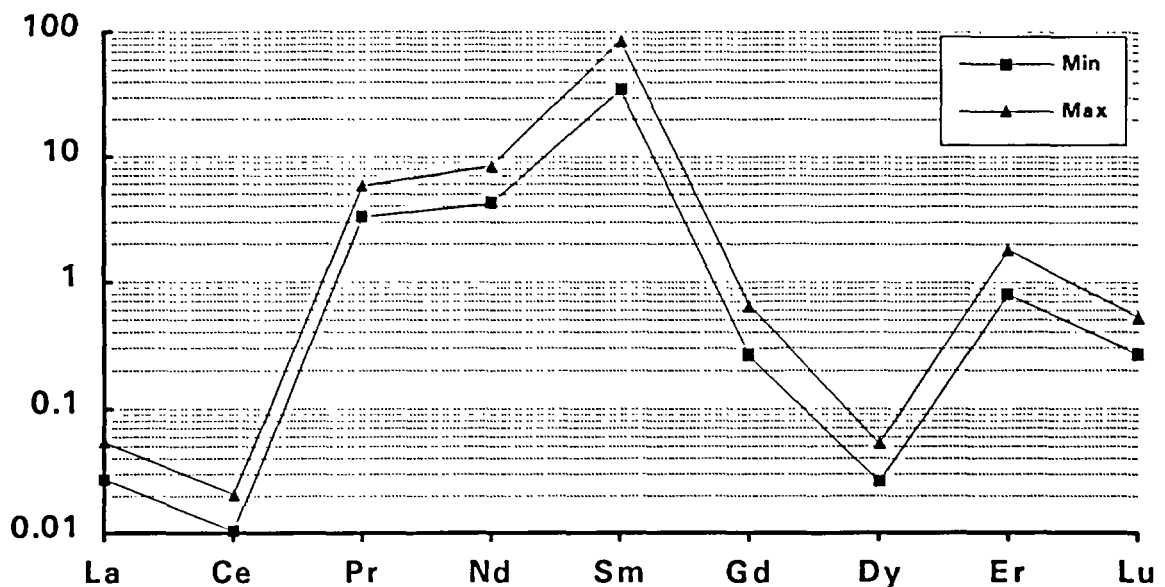


Fig. 3.8 - Echantillon Record 4b-Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

3.3. EVALUATION A PRIORI DES POSSIBILITES DE TRAITEMENT DES ECHANTILLONS RECORD 4a ET 4b

L'étude de caractérisation présentée aux paragraphes 3.1. et 3.2. montre que les échantillons RECORD 4a et 4b (catalyseurs usés - ELF ATOCHEM) contiennent essentiellement de l'aluminium, ainsi que des teneurs importantes en métaux lourds (Ni, Mo, V et As principalement). Les formes métalliques et minéralogiques de ces échantillons n'existent pas à l'état naturel.

Les possibilités d'un traitement destiné à séparer ces métaux lourds de l'alumine, inoffensive, ont été envisagées. Cette première réflexion ne reposant que sur la base des résultats de la caractérisation chimique et minéralogique de ces déchets, elle doit être considérée avec prudence. Des essais seraient indispensables pour la valider.

A priori deux voies de traitement pourraient être envisagées, l'une par des méthodes chimiques, l'autre par des méthodes physiques.

3.3.1. Voie chimique

Un traitement selon cette voie consisterait en une attaque des phases contenant les métaux lourds, afin de passer ces derniers en solution de manière la plus sélective possible vis-à-vis de l'alumine. Cette dernière est en effet relativement réfractaire aux attaques chimiques, notamment celles en milieu acide. L'alumine resterait alors essentiellement sous forme solide et serait ensuite séparée de la phase liquide.

Un tel procédé comporterait les étapes suivantes :

- attaque chimique sélective des phases portant les métaux lourds ;
- séparation solide - liquide, afin d'isoler un résidu solide d'alumine, correspondant à l'essentiel de la masse initiale des déchets, du liquide contenant les métaux dissous ;
- traitement de la phase liquide, vraisemblablement par neutralisation et précipitation des métaux (remarque : il se poserait alors la question de la gestion des effluents liquides et surtout des boues de précipitation).

Parmi les nombreuses questions auxquelles il serait nécessaire de répondre pour pouvoir mettre au point cette voie de traitement, la réactivité des phases contenant les métaux lourds est une des principales, et seule l'expérimentation pourra apporter une réponse fiable. De même seule une étude expérimentale pourra préciser les conditions d'attaque et indiquer la proportion d'alumine qui passerait en solution. Enfin, l'accessibilité des phases par la solution d'attaque a été à priori considérée comme acquise mais nécessite une vérification.

3.3.2. Voie physique

Un traitement des déchets correspondants aux échantillons 4a et 4b, par voie physique, comporterait deux étapes distinctes :

- tout d'abord la "désagrégation mécanique" entre l'alumine et les phases portant les métaux lourds, afin de casser les mélanges de ces phases et aboutir autant que possible à des particules ne correspondant chacune qu'à une seule phase ;
- ensuite la séparation entre ces particules, afin d'obtenir d'un côté les particules d'alumine et de l'autre celles contenant les métaux lourds.

a) Désagrégation mécanique

Cette opération a pour objectif d'effectuer la libération mécanique des différentes phases.

L'échantillon 4a est composé de particules (billes, bâtonnets et débris) dans lesquelles les phases contenant les métaux lourds semblent se répartir principalement en surface. Il semble donc intéressant d'envisager une attrition, opération consistant à "décaper" les surfaces de particules par frottement, pour effectuer la libération des phases. Cette opération pourrait permettre d'obtenir un mélange constitué d'une part par des particules relativement grosses, correspondant aux noyaux des particules d'origine et constituées d'alumine, et d'autre part par des particules fines, correspondant aux fragments des surfaces des particules d'origine et contenant l'essentiel des métaux lourds. Il serait alors assez aisé, lors de l'étape suivante, de séparer l'alumine du reste des phases, par simple tri en fonction de la taille des particules (séparation granulométrique). Le comportement du déchet lors de l'attrition devra bien sur être évalué expérimentalement, afin de vérifier si cette opération peut être effectuée avec des performances intéressantes. Celles-ci peuvent, en particulier, être affectées par l'hétérogénéité de la forme des particules. D'autre part cette opération ne semble pas devoir convenir pour

des déchets de type échantillon 4b, celui-ci ne présentant pas la même structure que l'échantillon 4a.

Pour les déchets de type 4b, il semble nécessaire, afin de libérer les phases, de procéder à un broyage total des particules. Ce dernier, qui pourrait être par exemple effectué par un broyeur à boulets, devra réduire les particules en fragments d'une taille inférieure à environ 30 microns (valeur estimée d'après les sections polies réalisées pour la caractérisation, et qui devra être confirmée expérimentalement). Comme l'alumine est assez dure, il serait nécessaire de mesurer la consommation d'énergie utile pour broyer ce type de déchet à la taille requise, le coût énergétique de l'opération risquant d'être un élément déterminant.

b) Séparation des phases

En dehors de la séparation granulométrique mentionnée dans le paragraphe ci-dessus, les techniques pouvant être utilisées pour séparer les différents constituants du déchet seront fortement dépendantes des phases contenant les métaux (alliages, composés complexes, etc.) et de leurs caractéristiques.

Comme ces dernières sont généralement extrêmement difficiles à quantifier uniquement à partir d'analyses (du fait des interactions, effets de taille ou de forme des particules, phénomènes de surface), il sera nécessaire d'étudier le comportement expérimental des différents constituants des déchets. Parmi les méthodes qui pourraient être évaluées, les techniques gravimétriques pourraient mettre à profit la densité relativement basse de l'alumine pour séparer celle-ci des phases portant les métaux lourds, si ces dernières s'avèrent présenter une densité notablement plus élevée, ce qui est probable. La séparation magnétique et les méthodes utilisant les propriétés physico-chimiques de surface des particules (floculation sélective, flottation principalement) pourraient également être testées. Par contre, les particules seront trop fines pour envisager une séparation électrostatique efficace des produits.

3.3.3. Recommandation

Des réflexions décrites ci-dessus, il apparaît qu'un procédé de traitement par voie physique serait vraisemblablement moins complexe et moins onéreux qu'un procédé chimique. Cette voie devrait donc être explorée en premier, notamment pour les déchets de type échantillon 4a, qui semblent permettre un traitement assez simple.

4. ETUDE DU DECHET N°5 (résidu de désulfuration de fumées, EdF)

4.1. CARACTERISATION

4.1.1. Description macroscopique

Le résidu de désulfuration de fumées se présente sous la forme de poudre beige clair très fine.

4.1.2. Description microscopique

Cette poussière très hétérogène est faite d'une majorité de particules plurimicroniques ($< 10 \mu$) aux formes variables, en général allongées et d'une minorité de plus grosses particules dont la taille varie entre 20 et 200 μ (fig. 4.1A). Les plus grosses particules montrent des formes plus arrondies pouvant aller jusqu'au globule. En général, ces particules sont en majorité polyphasées. Quelques particules présentent une structure en peau d'oignon manifestant une origine probable par accréation.

4.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut

Cette analyse montre l'existence des minéraux suivants : corindon (Al_2O_3), anhydrite ($CaSO_4$), hématite (Fe_2O_3), quartz (SiO_2) ($\cong 10 \%$), plagioclase $[(Na,Ca)Al(Al,Si)Si_2O_8]$, mica $[(K,Na,Ca)(Si,Al)_4,(Al,Fe,Mg)_2O_{10}(OH)_2]$, chlorite $[(Mg,Fe,Al)_6[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_8]$ probable.

4.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 4.1.

4.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)

Les observations MEB comme les analyses semi-quantitatives montrent la forte hétérogénéité du matériau qui est marqué par les variations du contraste du cliché. Peu de particules sont exclusivement monominérales (fig. 4.1B) : quelques particules de quartz et des globules d'oxyde fer. Les analyses semi-quantitatives faites sur les plus gros grains montrent une distribution des éléments très cohérente avec l'analyse radiocristallographique (fig. 4.2 et 4.3) : Ca, S (anhydrite) ; Si, Al, K, Fe, Ti (mica) ; Si, Al, K, Ca, Fe, Ti (possible mélange de feldspath et mica) ; S, Ca, Fe, Mg, Mn, Si (mélange d'anhydrite et de silicates).

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
0,14	44	22	9,3	6,5	3,8	0,32	4,3	0,8	0,19	5,05	96,4	0,1	2,58
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
691	0,1	3,3	1,7	4,45	0,02	n.d.	n.d.	109	2	128	178	169	35
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
122	130	244	28	212	< 20	< 20	6	< 0,2	2	< 10	< 10	1020	41
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
126	< 10	104	< 10	50									

Tabl. 4.1 - Echantillon Record 5 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

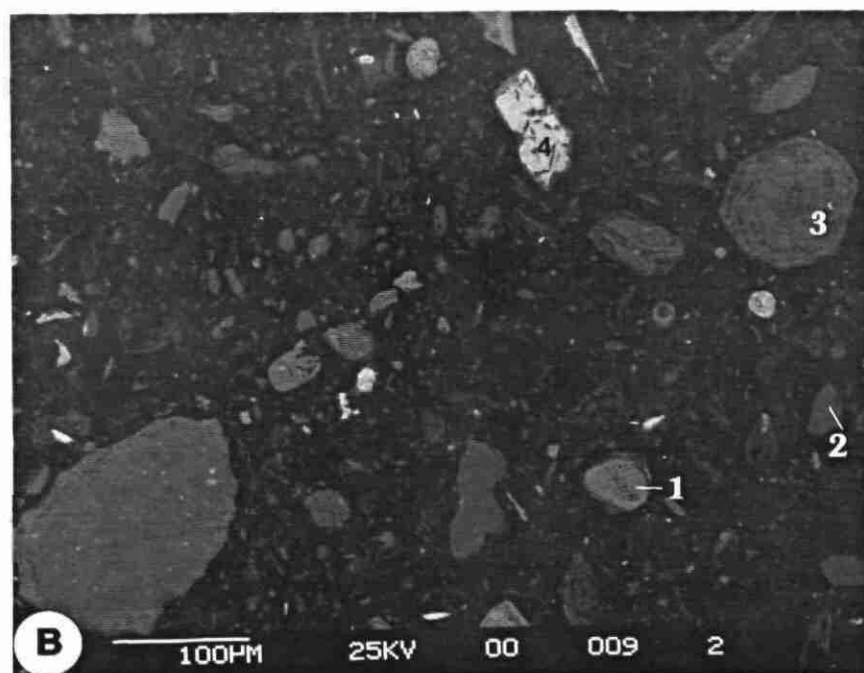
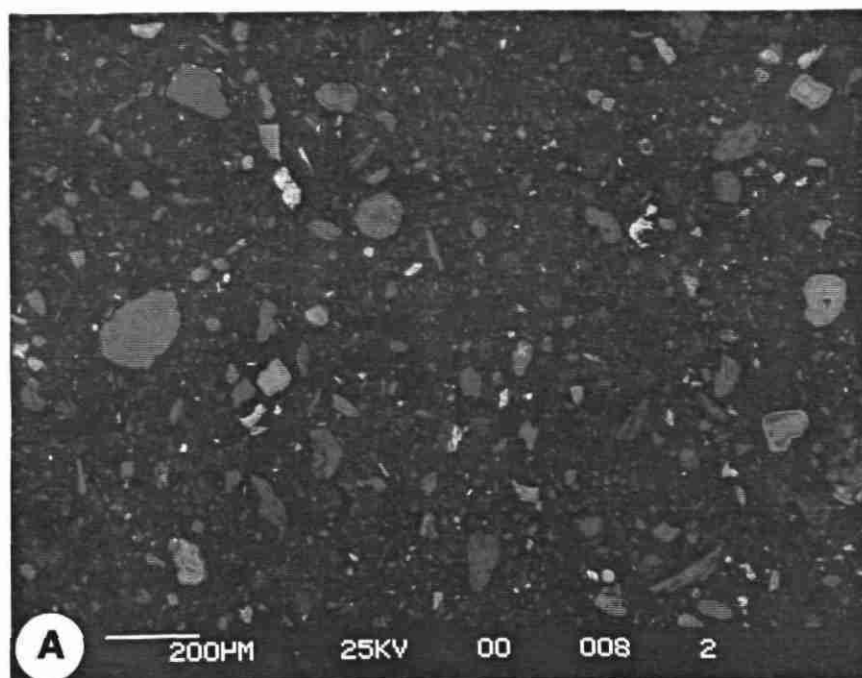


Fig. 4.1 - Echantillon Record 5 - Section polie, poussière fine (clichés en électrons rétrodiffusés).
A : vue générale ; B : détail ; 1, 2, 3, 4 points analysés.

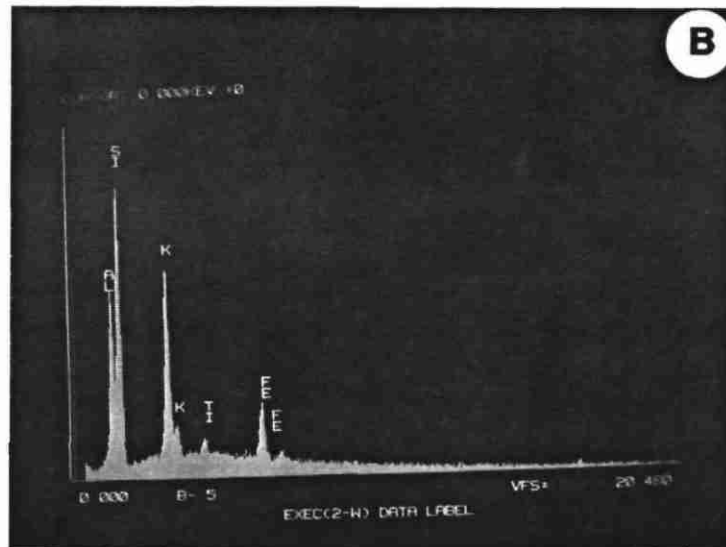
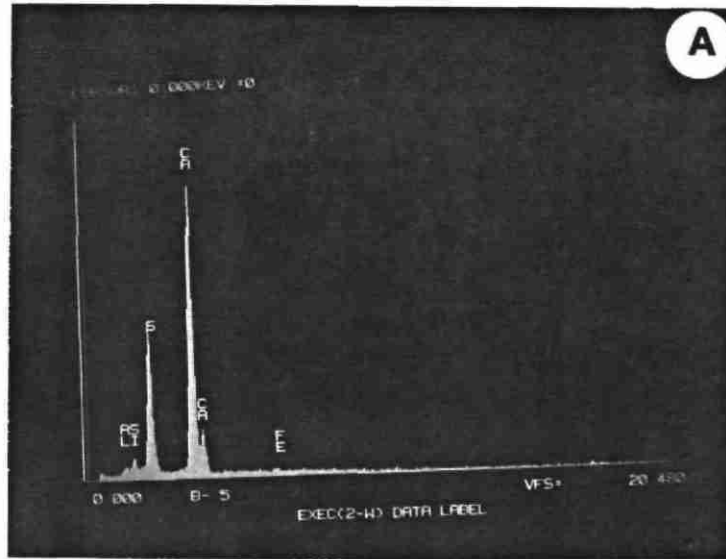


Fig. 4.2 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi-quantitatives.
A : point d'analyse 1 ; B : point d'analyse 2 (cf. fig. 4.1).

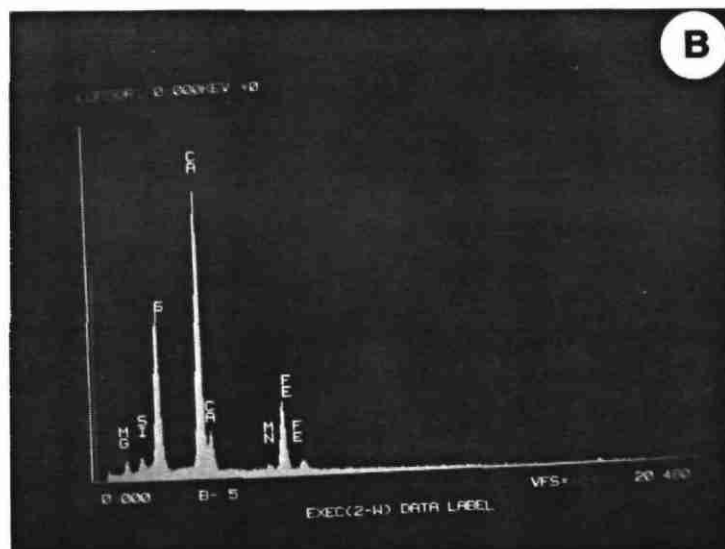
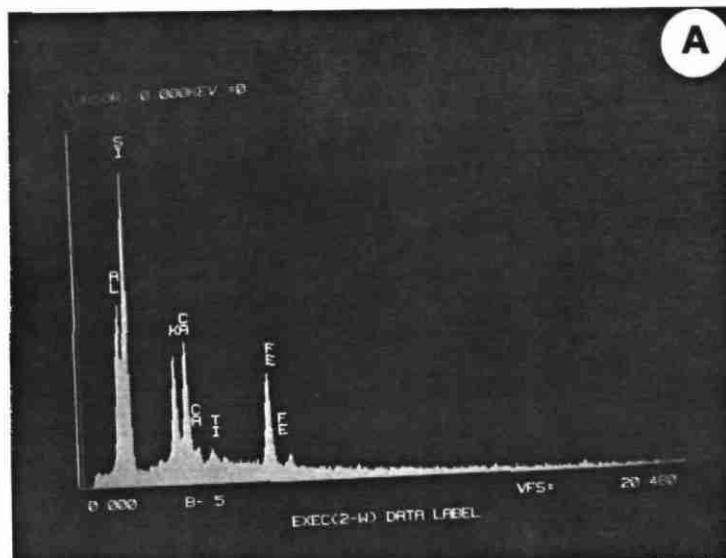


Fig. 4.3 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi-quantitatives.
A : point d'analyse 3 ; B : point d'analyse 4 (cf. fig. 4.1).

4.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

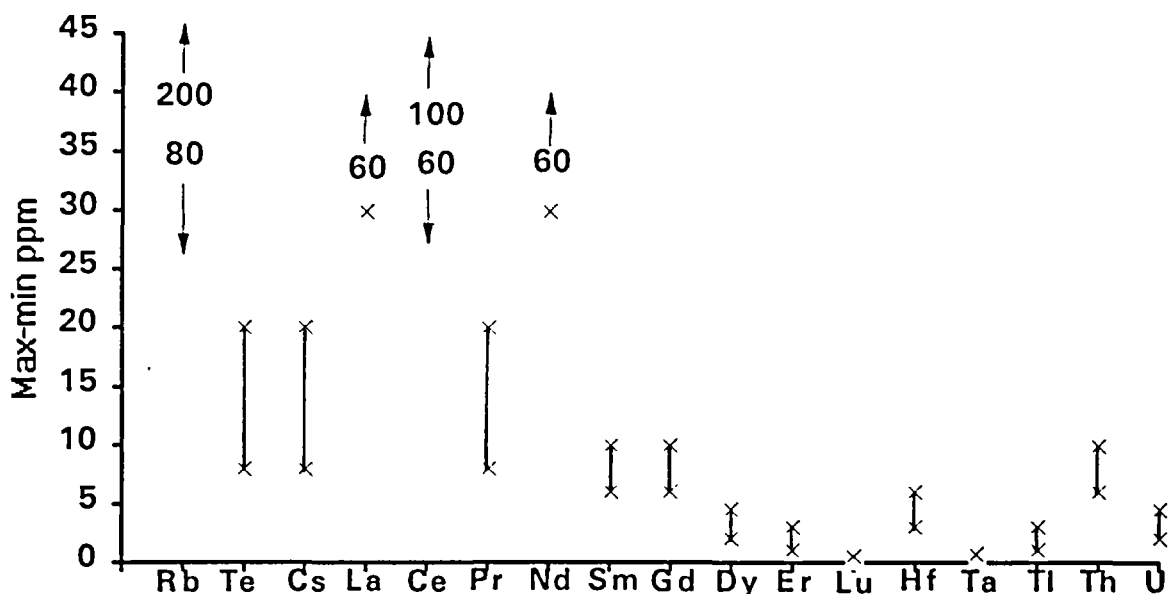


Fig. 4.4 - Echantillon Record 5 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

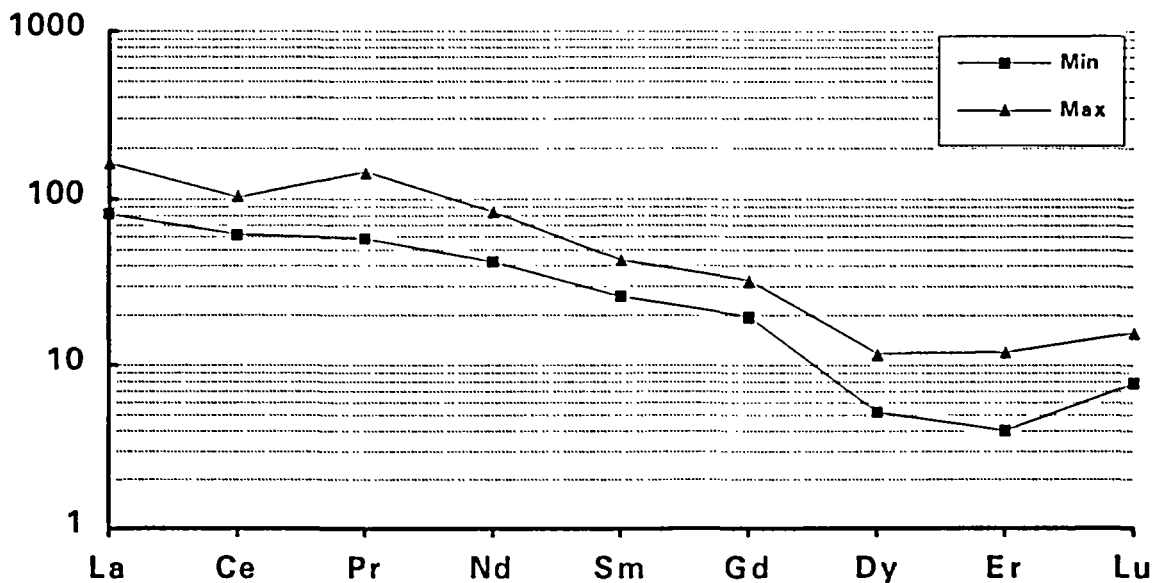


Fig. 4.5 - Echantillon Record 5 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

Les teneurs en terres rares sont relativement faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ($\cong 100$ et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution (pente du spectre) ne montre pas d'anomalies significatives si ce n'est au niveau du dysprosium et de l'erbium.

4.2. ESSAI DE LIXIVIATION

Cet essai a été réalisé avec les mêmes objectifs que pour le déchet n°1.

4.2.1. Protocole analytique

L'échantillon a été traité par lessivage avec analyse du lixiviat pour les métaux lourds et les éléments majeurs dominants, calcul de bilans par rapport à l'échantillon brut et analyse radiocristallographique sur solide restant.

4.2.2. Résultats

	Ca	Cr	Ba	Ni	Cu	Zn	Pb
Unité	mg/k	mg/k	mg/k	mg/k	mg/k	mg/k	mg/k
B inf	1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05	0,05
B sup	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00	10000,00
LESSIVAGE	5948	0,6	3,2	0,3	0,1	0,23	2,47

Tabl. 4.2 - Résultats bruts.

4.2.3. Diagramme de bilans

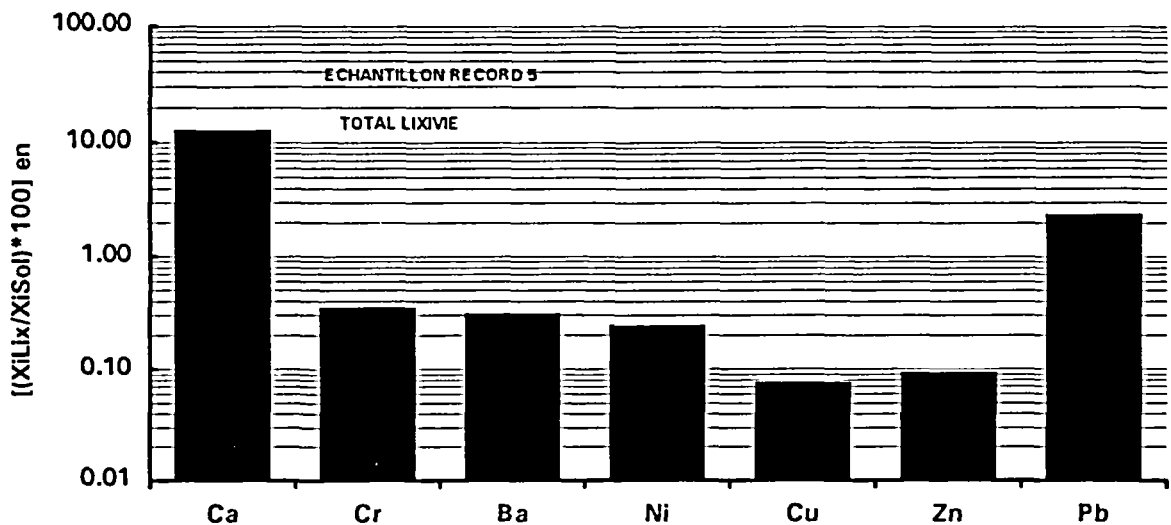


Fig. 4.6 - Bilan de la lixiviation, X_i concentration de l'élément i , dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

4.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

	Formule chimique	Echantillon brut	Résidu de lixiviation
QUARTZ	SiO ₂	+	+
MICA	K(Si,Al) ₄ Al ₂ O ₁₀ (OH) ₂	+	+
CORINDON	Al ₂ O ₃	+	+
ANHYDRITE	CaSO ₄	+	+
HEMATITE	Fe ₂ O ₃	+	+
PLAGIOCLASE	(Na,Ca)Al(Al,Si)Si ₂ O ₈	+	+
CHLORITE	(Mg,Fe,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	+	
FRACTION AMORPHE	?	+	

Tabl. 4.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation. N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée.

4.2.5. Conclusion

Sur cet échantillon les métaux apparaissent peu mobilisables.

Seul le calcium passe facilement dans le lixiviat, ce qui est probablement imputable soit à la présence d'anhydrite, soit à celle d'un résidu du produit calcique servant à la neutralisation des fumées.

4.3. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

4.3.1. Minéralogie

Ce déchet formé de particules de plusieurs microns à 200 µm, est largement cristallisé.

Il se compose :

- d'oxydes : corindon (Al₂O₃), hématite (Fe₂O₃) et quartz SiO₂ ;
- de silicates : mica, plagioclase et chlorite ;
- de sulfates : anhydrite.

4.3.2. Composition chimique

96 % de l'échantillon sont constitués par les éléments majeurs de la croûte terrestre, ce qui, comme sa composition minéralogique, rapproche cet échantillon du monde minéral naturel.

Sa teneur en sulfate est élevée 4,45 %, et les rapports de masse du soufre et du sulfate dans les résultats analytiques, suggèrent que tout le soufre est à l'état oxydé. Même si l'inventaire minéralogique par diffraction X n'a pas mis en évidence de carbonates, on peut penser que le carbone est sous cette forme.

Les teneurs en métaux lourds sont faibles, puisque le plus abondant est le Zn avec 244 ppm, le total avoisinant 1000 ppm.

4.3.3. Analogue naturel - Minéralogie

Tous les minéraux composant cet échantillon sont communs et abondants dans les formations géologiques de la croûte terrestre. Certains sont souvent associés et participent à de grands édifices géologiques, mais en général ils ne sont pas tous rassemblés dans la même paragenèse.

a) Les oxydes

Le quartz (SiO_2) est banal, le silicium étant le deuxième élément (après l'oxygène) de la croûte terrestre (sable de plage, massif granitique,...).

Le corindon, bien que moins répandu que le quartz, n'est cependant pas un minéral exceptionnel et se trouve dans plusieurs types d'environnement. Dans le domaine magmatique, il est assez caractéristique des complexes sous-saturés en silice et traduit alors l'excès d'alumine ; il est donc alors antithétique avec le quartz. Il est également fréquent dans le domaine métamorphique, associé avec le grenat à des formations micacées.

L'hématite est assez fréquente, soit dispersée dans de nombreuses roches comme minéral d'altération de la plupart des minéraux ferrifères, telle la biotite ou l'amphibole. Mais aussi, l'hématite forme des concentrations de plusieurs centaines de millions de tonnes qui sont une source de fer ; les gisements de Lorraine sont de ce type.

b) Les silicates

Les trois silicates de cet échantillon sont très fréquents et se trouvent souvent ensemble dans la même roche, comme par exemple les granites, les gneiss, les micaschistes... où ils côtoient très souvent le quartz et l'hématite.

c) Les sulfates

Dans la nature l'association de l'anhydrite avec les minéraux précités est sinon impossible, mais au moins improbable, car il s'agit plutôt d'un minéral du domaine sédimentaire et plus spécialement des séries évaporitiques, associées au sel gemme. On signale cependant des juxtapositions possibles d'anhydrites et de paragenèses silicatées, soit en milieu désertique à la faveur du développement de gypscrète, soit dans des géodes de formations volcaniques.

4.3.4. Analogues naturels - Composition chimique

Si l'on fait abstraction de la teneur en sulfates de l'échantillon, la distribution des autres éléments majeurs présentent quelques similitudes avec les roches magmatiques du domaine sous-saturé et en particulier avec les roches lamprophyriques. Leur teneur en silice, suivant le type pétrographique, varie de 25 à plus de 50 % de SiO₂, mais surtout elles se caractérisent par des teneurs en K₂O et MgO élevées (plus de 3 %) et un rapport K₂O/Na₂O > 3. Le contenu en éléments traces de ces roches est souvent élevé : Ni : 100 à 200 ppm ; Cr : 40 à 1000 ppm ; Co : 30-80 pm ; Ba : 500 à 6000 ppm ; Sr : 500 à 4000 ppm.

Ces formations géologiques ne sont pas très répandues. Elles sont de deux types :

- des massifs plutoniques formant des complexes comprenant plusieurs faciès pétrographiques, généralement de taille assez modeste (quelques kilomètres de diamètre) dans lesquels on trouve des roches potassiques formées des minéraux silicatés du déchet. Par exemple le massif de Mlindi au Malawi ; les syénogabbros et les syénites potassiques (tabl. 4.4) ont une minéralogie et une composition qui avoisinent celles du déchet ;
- des appareils volcaniques émettant des laves partiellement cristallisées formées par les minéraux rencontrés dans le déchet, mais également par du verre. La composition chimique de ces roches est assez proche de celle du déchet (voir tabl. 4.5). De tels ensembles volcaniques, dans lesquels une partie des laves auront une composition proche de celle du déchet, sont largement développées en Europe. En Espagne d'une part dans la Cordillère Bétique, et surtout en Italie d'autre part, dans la province du Latium au nord de Rome. Plusieurs volcans, comme le "Vulsini" ou la "Roccamonfina Caldera" ont des laves de composition proche du déchet.

Dans tous les cas cependant, ces roches auront une teneur en alumine plus faible (17-18 % au plus) que celle du déchet (22 %).

4.3.5. Conclusion

Tant par ses constituants minéraux, que par sa composition chimique, le résidu de désulfuration étudié se rapproche beaucoup du monde minéral naturel. Plus précisément, si l'on fait abstraction des sulfates de calcium (anhydrite), ce déchet s'apparente aux roches potassiques de certains massifs volcaniques comme ceux de la province romaine en Italie.

Les similitudes portent sur leur composition minérale, leur composition chimique des éléments majeurs, mais aussi des éléments en trace.

D'une manière générale, exception faite de l'anhydrite, tous les minéraux de cet échantillon sont très stables vis-à-vis de l'altération.

D'autre part, des investigations minéralogiques plus poussées et des essais appropriés pour préciser la spéciation de certains métaux, permettraient une valorisation de ce déchet.

Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation

Sample number X	Pyroxenite coarse-grained		Pyroxenite medium-grained			Pyroxenite fine-grained		Gabbronorite				Syenogabbro	
	1657	1665	1523	1636	1658	1659	1666	1012	1590	1656	1668	1660	1669
SiO ₂	39.30	47.10	42.80	37.70	45.00	40.10	38.30	47.00	49.30	48.10	48.10	40.80	41.20
Al ₂ O ₃	7.30	7.40	7.20	8.40	8.60	8.50	8.15	11.60	13.90	10.40	10.60	11.60	10.10
Fe ₂ O ₃	7.05	6.95	8.50	14.30	7.15	10.80	10.60	11.80	11.10	12.30	12.60	13.90	15.90
CaO	17.00	12.70	13.70	11.80	12.50	10.90	14.50	8.35	7.25	9.60	9.45	9.50	10.30
MgO	15.30	17.40	15.90	11.30	16.30	13.60	13.40	9.30	6.60	10.60	10.90	8.30	8.15
Na ₂ O	0.26	0.51	0.42	1.00	0.80	0.56	0.54	2.60	3.65	2.70	2.20	1.85	0.86
K ₂ O	3.85	4	4.10	3.30	3.65	4.70	4.15	3.15	3.35	2.50	1.55	3.55	5.25
TiO ₂	1.55	1.25	1.50	4.60	1.55	2.95	2.20	2.20	2.15	1.75	1.85	3.25	2.30
MnO	0.09	0.09	0.14	0.15	0.10	0.14	0.12	0.15	0.15	0.18	0.18	0.14	0.19
P ₂ O ₅	5.60	0.42	2.60	3.70	0.95	3.55	3.50	1.35	1.20	0.90	0.78	2.45	2.45
L.O.I.	1.91	0.72	1.31	1.34	2.78	1.87	0.86	1.26	0.94	0.72	0.58	1.33	0.59
TOTAL	99.21	98.54	98.17	97.59	99.38	97.67	96.32	98.76	99.59	98.75	98.79	96.67	97.29
K/Na(molar)	9.77	5.17	6.44	2.18	3.01	5.54	5.07	0.80	0.61	0.37	0.46	1.27	4.03
Quartz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Albite	-	-	-	3.63	-	-	-	21.17	27.83	23.52	19.13	9.39	-
Orthose	-	9.67	4.80	20.44	11.05	23.83	-	19.26	20.32	9.13	9.42	22.22	20.57
Anorthite	7.61	6.25	5.86	9.10	9.45	7.14	7.97	11.04	11.89	12.18	14.87	13.62	8.57
Nepheline	1.23	2.40	2.00	2.84	3.81	2.69	2.61	0.85	2.01	-	-	3.89	4.13
Leucite	18.41	11.45	15.97	-	8.92	4.21	20.30	-	-	-	-	-	9.36
Diopside	34.43	43.68	38.33	22.95	38.38	21.67	29.09	18.81	14.12	25.16	22.90	16.76	24.31
Hypersthene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.70	13.73	-	-
Olivine	17.59	18.96	19.57	14.09	18.46	19.58	18.94	15.90	11.63	13.94	9.50	14.57	17.07
Corindon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ilmenite	3.04	2.44	2.96	9.16	3.06	5.89	4.41	4.32	4.17	3.42	3.61	6.54	4.58
Apatite	12.63	0.94	5.90	8.48	2.16	8.15	8.07	3.05	2.68	2.03	1.75	5.67	5.61

Sample number X	Mesocratic K-syenite		Potassic syenites				Sodic syenites		Aplites		Granite	Solvsbergite		Lamprophyre
	1545	1663	1000	1549	1662	1667	1530	1568	1510	1587	1556	1661	1664	1003
SiO ₂	49.90	46.90	58.00	54.30	54.90	59.40	53.20	68.70	76.20	61.60	68.90	51.60	64.50	37.50
Al ₂ O ₃	13.80	12.60	16.30	15.10	16.40	17.30	15.00	14.50	13.40	17.20	14.60	19.40	16.30	10.40
Fe ₂ O ₃	11.40	10.10	7.60	9.00	7.10	4.85	9.95	2.95	1.00	3.10	3.00	7.80	3.60	14.90
CaO	6.10	7.60	2.15	3.15	2.90	0.67	5.30	1.45	0.40	1.00	1.45	0.35	0.20	11.50
MgO	4.90	8.35	1.35	2.60	1.85	0.43	3.60	0.64	0.20	0.50	0.65	0.22	0.20	8.00
Na ₂ O	2.35	1.65	3.80	2.60	2.65	3.65	4.80	4.15	3.25	3.85	4.00	4.35	4.65	2.25
K ₂ O	6.80	6.05	7.35	7.75	8.10	8.30	3.45	5.75	5.00	9.55	5.85	7.15	5.00	2.00
TiO ₂	1.50	1.65	0.82	1.05	0.79	0.59	2.10	0.51	0.10	0.45	0.52	0.22	0.09	4.05
MnO	0.15	0.13	0.12	0.10	0.07	0.08	0.12	0.05	0.02	0.07	0.05	0.24	0.04	0.20
P ₂ O ₅	1.55	1.30	0.36	0.75	0.69	0.25	0.80	0.20	0.05	0.32	0.21	0.85	0.31	1.05
L.O.I.	1.09	0.89	0.92	0.71	0.80	0.91	0.88	0.65	1.07	1.13	0.66	5.43	2.40	6.63
TOTAL	99.54	97.22	98.77	97.11	96.25	96.43	99.20	99.55	100.69	98.77	99.89	97.61	97.29	98.48
K/Na(molar)	1.91	2.42	1.28	1.97	2.02	1.50	0.47	0.91	1.01	1.64	0.96	1.08	0.71	0.59
Quartz	-	-	0.09	-	-	4.25	-	19.68	37.27	0.96	20.17	-	18.10	-
Albite	13.32	4.89	33.03	22.97	23.61	32.42	41.57	35.53	27.60	33.40	34.14	32.53	41.55	1.60
Orthose	41.18	37.39	44.64	47.84	50.41	51.51	20.88	34.40	29.67	57.88	34.88	46.15	31.21	13.00
Anorthite	7.19	9.51	5.86	6.93	9.39	1.94	9.41	4.00	1.70	1.43	4.64	-	-	13.60
Nepheline	3.82	5.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.15	-	10.47
Leucite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diopside	11.84	17.48	2.46	3.96	1.22	-	10.24	1.62	-	1.31	1.06	-	-	33.59
Hypersthene	-	-	8.03	6.49	6.74	3.23	1.62	0.86	0.50	0.67	1.13	-	2.56	-
Olivine	11.79	14.40	-	4.14	1.94	-	5.05	-	-	-	-	7.77	-	7.81
Corindon	-	-	-	-	-	1.71	-	-	-	-	-	4.92	-	-
Ilmenite	2.92	3.28	1.60	2.08	1.58	1.18	4.08	0.98	0.04	0.88	1	0.46	0.18	8.46
Apatite	3.47	2.97	0.81	1.71	1.59	0.57	1.79	0.44	0.11	0.72	0.46	2.03	0.72	2.52

Major-oxide compositions and normative compositions of the Mlindi rock samples. L.O.I. = lost of ignition - K/Na = ratio of K₂O and Na₂O molar fraction.

Tabl. 4.4 - Composition d'échantillons de Mlindi (Malawi).

Analogues naturels de déchets industriels : phase d'orientation

Average analyses of Roccamonfina Caldera Volcanics.

Major Elements (weight per cent):

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	47.79	51.75	51.79	51.58	53.63	54.27	60.86	59.60	58.30
TiO ₂	0.95	0.80	0.88	0.80	0.69	0.71	0.27	0.47	0.25
Al ₂ O ₃	15.59	17.24	18.50	19.22	18.36	18.71	17.69	19.04	20.95
Fe ₂ O ₃	4.46	3.02	3.39	5.26	4.51	4.68	1.28	2.22	1.50
FeO	4.95	4.79	4.91	2.23	2.32	2.21	1.00	0.97	0.53
MnO	0.16	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.16	0.17	0.14
MgO	8.51	6.17	4.83	3.81	3.01	3.33	0.57	0.72	0.33
CaO	11.89	9.91	8.66	6.29	6.87	6.97	1.98	2.16	2.03
Na ₂ O	1.88	1.95	2.01	2.87	3.13	2.94	4.81	4.60	5.60
K ₂ O	1.48	2.85	2.92	4.49	5.30	4.30	6.29	8.31	9.43
I.L.	1.83	1.28	1.64	3.11	1.33	1.31	4.79	1.17	0.88
P ₂ O ₅	0.37	0.30	0.32	0.38	0.36	0.31	0.07	0.19	0.04
Total	99.86	100.20	99.99	100.19	99.70	99.88	99.77	99.62	99.98

Whole Rock Analyses of Scoria and Glassy Inclusion (V4A)

	V0	VIAI	VIB	V2	V3	V4B	V5I	V4A
SiO ₂	51.03	48.49 (0.34)	49.40	49.04	49.74	49.62	48.33	63.88
TiO ₂	0.86	0.95 (0.04)	0.94	0.95	0.93	0.96	0.88	1.15
Al ₂ O ₃	17.81	18.25 (0.24)	17.91	17.87	18.03	18.00	17.78	24.33
Fe ₂ O ₃ *	7.93	9.22 (0.20)	9.09	9.11	8.95	8.81	8.34	4.31
MnO	0.15	0.16 (0.01)	0.16	0.15	0.14	0.18	0.14	0.07
MgO	3.86	4.55 (0.22)	4.11	4.01	3.74	3.95	4.70	1.31
CaO	8.99	9.84 (0.25)	9.88	9.75	9.56	9.53	9.23	0.62
Na ₂ O	2.49	2.18	2.12	2.10	2.13	2.11	2.29	1.83
K ₂ O	6.05	5.41 (0.03)	5.94	5.94	6.12	5.80	6.31	2.10
P ₂ O ₅	0.41	0.51 (0.03)	0.54	0.51	0.53	0.47	0.42	0.13
Total [§]	99.58	99.56	100.09	99.43	99.86	99.42	98.42	99.74
LOI	0.90	0.70	0.45	0.24	0.60	0.77	0.25	n.d.
V	216	263	252	252	248	244	n.d.	179
Cr	26	12	4	3	8	11	n.d.	164
Ni	24	22 (1)	19	19	11	17	23	41
Zn	34	89 (13)	100	86	85	97	67	57
Rb	430	411 (2)	380	426	419	416	386 (2)	99
Sr	1280	1462 (34)	1518	1536	1553	1497	1267 (10)	168
Zr	285	268 (7)	270	275	287	273	261	169
Nb	16	13 (0.6)	15	14	15	15	14	24
Ba	929	923 (28)	951	974	1079	921	929	148
La	79	72 (3)	80	77	85	88	65	31
Ce	154	153 (6)	163	166	183	175	136	92
U	0	7	7	7	8	7	6	2
Th	30	25	27	27	29	28	26	13
Y	27	30 (3)	29	23	23	23	27 (4)	18
Pb	35	31	34	30	35	36	45	27
Ga	17	20	19	18	13	19	17	31

Standard deviations are given in parentheses; n.d., not determined.

I V5 analyzed by energy-dispersive XRF, others by wave length-dispersive XRF; three sample splits of VIA were analyzed with both methods.

* Total iron as Fe₂O₃.

§ Anhydrous.

Tabl. 4.5 - Composition de roches volcaniques particulières.

4.4. REFERENCES

Giannetti B. (1979) - The geology of Roccamonfina Caldera (Campanian province, Italy). *Gionrale di Geologia* (2) XLIII, fasc. 1, p. 187-206.

Laval M. and Hottin A.M. (1992) - The Mlindi ring structure. An example of an ultrapotassic pyroxenite to syenite differentiated complex. *Geologische Rundschau* 81/3, p. 737-757.

Warekamp J.C. (1979) - Geology and petrology of the Vulsinian volcanic area (Latium, Italy). *Geol. Ultraiectina*, 22, p. 384.

5. ETUDE DU DECHET N°6 (boue d'hydroxydes - TREDI Hombourg)

5.1. CARACTERISATION

5.1.1. Description macroscopique

Le déchet n°6 se présente sous forme de boue rouge brun relativement plastique, contenant localement des taches grises. L'odeur organique légère est indéfinissable.

5.1.2. Description microscopique

Néant.

5.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit étuvé (40°C)

Gypse [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] abondant et soufre probable en traces.

5.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 5.1. Il fait apparaître la difficulté d'analyse de ce type de produit. En effet, si l'on cumule la perte de poids à 40°C au total des éléments majeurs, on obtient des chiffres largement supérieurs à 100 %, indicateurs de probables réactions d'oxydation lors du chauffage.

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
6,55	0,75	0,85	9,8	26,6	0,38	0,77	0,08	0,18	0,38	23,15	69,49	48,1	19,87
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or %	CNt ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
15000	< 0,01	2	8,6	25,8	0,03	1,45	49,7	19	< 2	281	213	23500	573
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
3287	4322	19000	53	42	< 20	< 20	214	47,1	156	900	< 10	7200	23
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
89	143	1085	< 10	35									

Tabl. 5.1 - Echantillon Record n°6 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

5.1.5. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

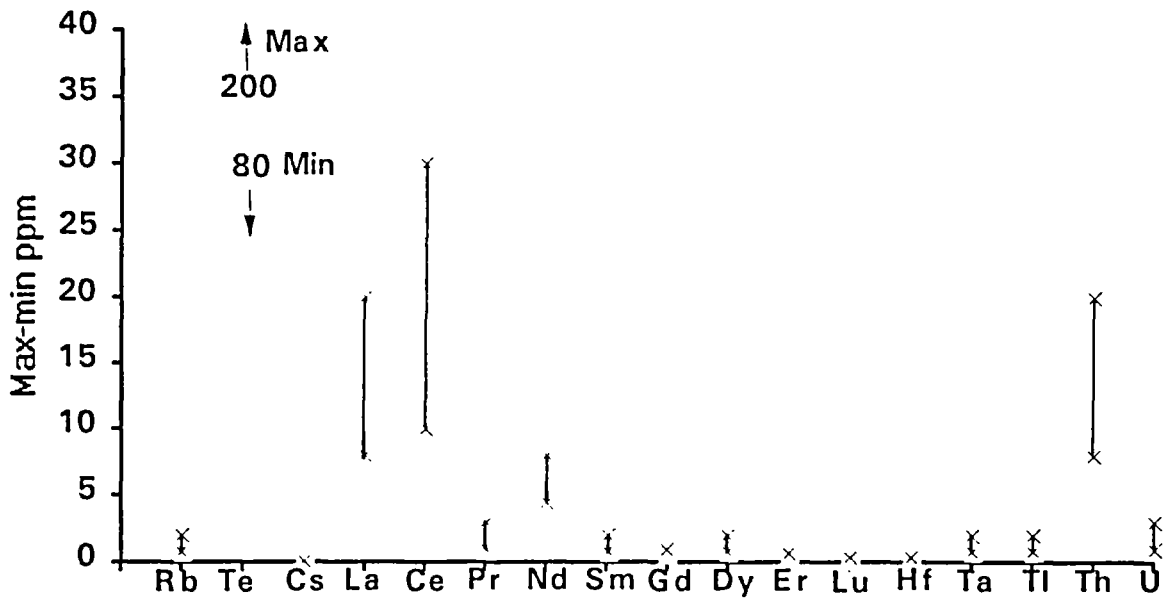


Fig. 5.1 - Echantillon Record 6 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

Les teneurs en terres rares sont relativement faibles comparées avec les teneurs de la croûte terrestre ($\cong 100$ et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution (pente du spectre) ne montre pas d'anomalies notables si ce n'est au niveau des terres rares lourdes : dispersions des valeurs.

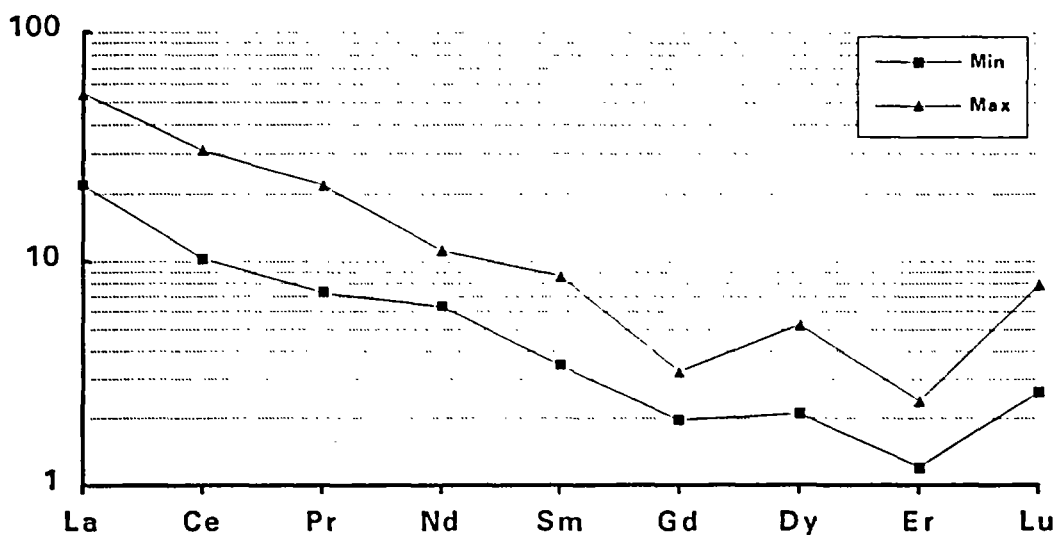


Fig 5.2 - Echantillon Record 6 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

5.2. ESSAIS COMPLEMENTAIRES

Sachant que la moitié du matériau est constituée d'une phase aqueuse, il a semblé approprié de la caractériser chimiquement. En outre, une étude radiocristallographique a été réalisée, avec comparaison de la quantité estimée de chaque phase, d'une part sur l'échantillon desséché à 50°C, et d'autre part traité termiquement à 490°C.

5.2.1. Protocole analytique

On a procédé à une analyse de l'eau extraite de la boue par ultracentrifugation et analyse radiocristallographique sur échantillon brut chauffé à 490°C pendant 4 heures.

5.2.2. Résultats bruts

	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	SO ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₂
Unité	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
B inf	0,3	0,3	0,3	0,9	6	6	0,5	0,5	0,1	0,01
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
EAU EXT.	771	55	804	126	140	1513	1482	22,7	36,4	2,76
	F	PO ₄	SiO ₂	Al	Fe	Mn	As	Cd	Cu	Pb
Unité	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
B inf	0,1	0,1	0,5	0,1	0,06	0,02	30	15	30	15
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
EAU EXT.	6,4	0,1	16,4	0,09	1,8	7,1	29	33	665	14
	Zn	B	Cr	Co	Ni	Ag	Ba	Sr	Li	
Unité	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	
B inf	15	0,06	30	30	0,03	15	15	0,01	0,03	
B sup	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	
EAU EXT.	840	33,7	417	143	4	14	120	0,6	1,1	

Tabl. 5.2 - Résultats bruts.

5.2.3. Diagramme de bilans

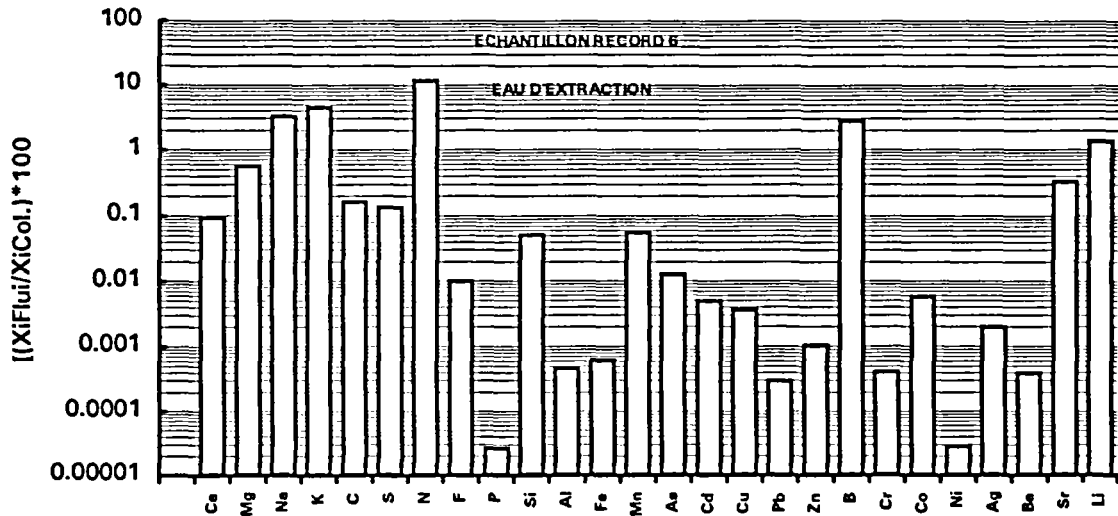


Fig. 5.3 - Bilan chimique entre la boue brute et l'eau extraite par ultracentrifugation.

5.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative

Minéral	Formule chimique	Echantillon	
		étuvé (50°C)	chauffé (490°C)
GYPSE	CaSO ₄ .2H ₂ O	+	
ANHYDRITE	CaSO ₄	+	+
SOUFRE	S	+	
SIDERITE	FeCO ₃		+
QUARTZ	SiO ₂		+
Fe-ENSTATITE	(Mg,Fe)SiO ₃		+

Tabl. 5.4 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le produit chauffé à 490°C. N.B. : la taille des symboles est proportionnelle à la quantité relative de la phase représentée.

5.3. COMMENTAIRES SUR LES RESULTATS ANALYTIQUES

5.3.1. Minéralogie

La "boue d'hydroxydes" est formée sur le plan cristallographique essentiellement de gypse, probablement issu de la neutralisation d'acide sulfurique, avec une faible proportion d'anhydrite et de soufre.

Après chauffage d'autres phases apparaissent. Tout d'abord le gypse est transformé en anhydrite par perte d'eau vers 140°C. Le soufre n'existe plus à l'état natif, probablement transformé en sulfate par oxydation.

Les phases mineures détectées après chauffage sont probablement le résultat de réorganisation cristalline plutôt que de réelle néogenèse.

5.3.2. Composition chimique

Les éléments majeurs de cet échantillon sont la chaux et les sulfates. Le ratio de ces deux composants indiquent que probablement tout le sulfate est sous forme de gypse, mais qu'une partie du calcium (7-8 %) est sous une autre forme ; des phosphates non cristallisés par exemple.

Le ratio soufre/sulfate indique que tout le soufre est sous la forme sulfate, en contradiction avec la mise en évidence par diffraction X de soufre natif ; ceci est dû au séchage de l'échantillon qui s'accompagne de l'oxydation du soufre.

La charge en métaux lourds est supérieure à 5 % avec chrome et zinc dominant.

Enfin signalons la présence de cyanures et de fluor.

L'analyse du liquide interstitiel montre que le cation le plus représenté dans la solution, le calcium, est en équilibre avec les sulfates. L'azote est présent sous diverses formes et la quantité de métaux est probablement limitée par la charge anionique. On peut donc penser que ceux-ci sont essentiellement concentrés dans la phase précipitée, mais ils ne s'expriment pas sous forme d'hydroxydes cristallisés, puisqu'ils n'ont pas été mis en évidence par diffraction de rayons X ; le terme de boue d'hydroxydes est peut-être impropre, les phénomènes de sorptions pouvant jouer un rôle dans la rétention des métaux.

5.4. RECHERCHE D'ANALOGUES

a) Des produits analogues, liés à des activités anthropiques se trouvent sur bon nombre de sites miniers. En effet les eaux d'exhaure de dépôts métalliques sulfurés sont par nature acides et sont neutralisées à la chaux, conduisant ainsi au même type de précipitats que ceux constituant ce déchet. Il s'agit de mines de zinc, plomb, cuivre,...

b) Si l'on s'adresse au milieu naturel proprement dit, il y a deux voies de recherche d'analogues :

- l'une mettant en avant l'aspect rhéologique du produit ;
- l'autre son aspect minéralogique.

5.4.1. Les boues métalliques

Les boues chargées en métaux sont connues en domaine océanique, dans la zone de Rift. Elles sont le résultat de phénomènes de sédimentation et surtout de précipitation des solutions hydrothermales contenant les métaux, qui résultent de l'activité magmatique en relation avec l'extension des fonds océaniques. En mer Rouge de tels sédiments ont été étudiés dans la fosse Atlantis II (A. Cocherie *et al.*, 1994 ; C. Ramboz *et al.*, 1988). Dans ce cas les boues qui contiennent surtout du zinc et du cuivre, sont sur le plan minéralogique constituées de smectite, anhydrite, gypse, hématite, quartz et sidérite. On retrouve donc les sulfates de la boue d'hydroxydes et les métaux, mais ceux-ci ont une expression sulfurée (sphalérite, chalcopyrite, pyrite).

5.4.2. Les séries évaporitiques

Parmi les formations naturelles d'accès possible, les séries évaporitiques peuvent constituer un analogue naturel de ces boues à l'état solide, c'est à dire après déshydratation. Les séries évaporitiques à anhydrite et gypse sont fréquentes soit en milieu désertique actuel, dans les sebkha, soit dans des séries géologiques d'âge plus ancien, dans les Vosges ou dans les Alpes.

En général ces formations ne contiennent pas de métaux à l'exception de l'exemple du gîte de Myrthengraben en Autriche (Tufar W., 1982). Ce gisement est à gypse et anhydrite et les métaux (Cu, As, Pb, Zn, Fe, S, Sb) sont exprimés sous forme de sulfures et sulfosels (voir chapitre 1 : étude du REFIDI).

5.5. REFERENCES

Cocherie A., Calvez J.Y. et Oudin-Dunlop E. (1994) - Hydrothermal activity as recorded by Red Sea Sediments Sr-Nd isotopes and REE signatures. *Marine Geology* 118.

Ramboz C., Oudin E. and Thisse Y. (1988) - Geysier-type discharge in Atlantis II deep, Red Sea: evidence of boiling from fluid inclusions in epigenetic anhydrite. *Canadian mineralogist*, vol. 26, pp. 765-786.

Tufar W. (1982) - A new type of sulphosalt mineralization in the Myrthengraben gypsum deposit, Semmering, Lower Austria. *In: ore genesis. The State of the Art*, Springer Verlag, 805 p.

6. ETUDE DU DECHET N°8 (vitrifiat de REFIOM¹ - EdF)

6.1. CARACTERISATION

6.1.1. Description macroscopique

L'échantillon se présente sous la forme d'un solide de couleur noire à nuances résineuses, avec cassure localement à aspect fibreux sphérolitique. De rares zones vitreuses sont observées dans la partie externe. Au sciage, il montre un aspect homogène et poreux avec quelques échardes et quelques enclaves vitreuses.

6.1.2. Description microscopique

La structure présentée apparaît homogène, distribuée en individus de taille variant entre 50 et 100 μ montrant une organisation interne orthorhombique (fig. 6.1, 6.2, 6.3). Ces structures rappellent les figures de Widmanstätten obtenues lors du refroidissement lent pour des alliages fer-carbone. Localement, ces organisations se font selon des frondes et quelques figures contournées rappellent celle des verres volcaniques (Rhambdor, 1969). La coloration brune (en microscopie optique) semble être le fait d'impuretés. Entre les pseudo-lamelles disposées selon une distribution orthorhombique apparaissent des individus cubiques de la taille d'une dizaine de microns.

6.1.3. Analyse radiocristallographique

L'échantillon est essentiellement constitué de géhlénite [$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$] et de traces de minéral ayant des caractéristiques radiocristallographiques proches de la portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$].

6.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 6.1.

6.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)

Les observations MEB montrent que l'espace entre les cristaux composés de gehlenite, Si, Ca, Al (fig. 6.5), sont occupées par des impuretés d'une taille de l'ordre de quelques microns aux compositions variables (fig. 6.1 à 6.4) : (i) Si, Ca, Ti, Fe, Al, Zn et Mg (fig. 6.6, 6.8), (ii) Pb, Ca (Sn ?), Si, Al, Cu Ni, Fe (fig. 6.7). Seuls les cristaux présentant un habitus cubique montrent des compositions constantes, Cr, Fe, Al, Zn, (traces de Ca ?) : spinelles ? (fig. 6.3 et 6.7).

¹ Résidu d'Épuration de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères.

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
,75	30,2	17,9	2,55	32,1	3,5	2,4	0,42	2,05	0,1	0,13	93,1	0,05	< 0,05
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm
3280	< 0,01	< 0,01	0,04	0,1	0,02	51	< 2	200	51	532	29	129	301
Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	W ppm
22500	< 20	450	< 20	< 20	27	9,4	11	2011	951	2200	27	84	111
Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm											
1625	< 10	330											

Tabl. 6.1 - Echantillon Record 8 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

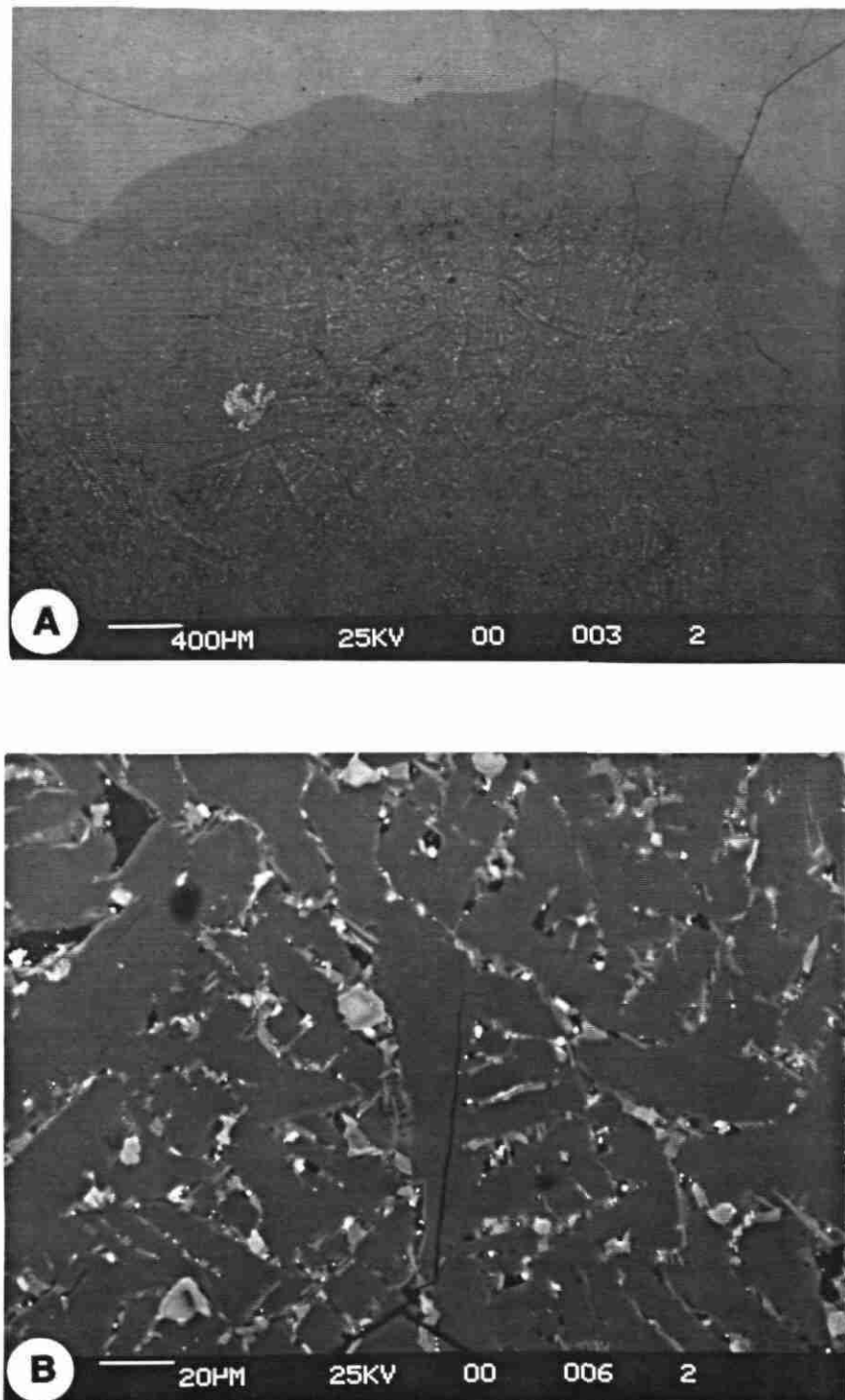


Fig. 6.1 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (clichés en électrons rétrodiffusés).
Aspect de la zone externe du vitrifié.
A : vue générale ; B : détail de l'organisation de structures.

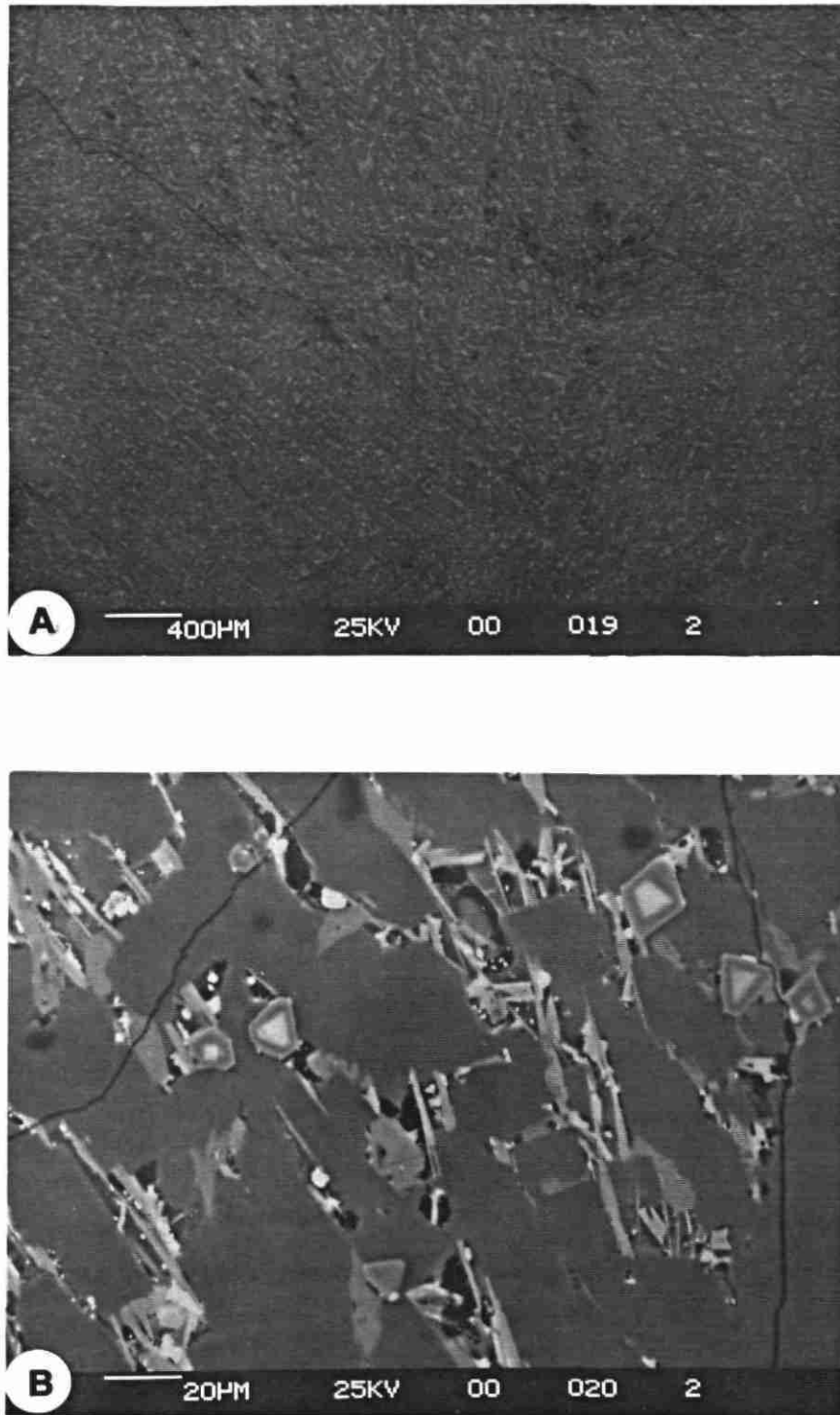


Fig. 6.2 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (clichés en électrons rétrodiffusés).
Aspect de la zone interne.
A : vue générale ; B : détail de l'organisation des structures.

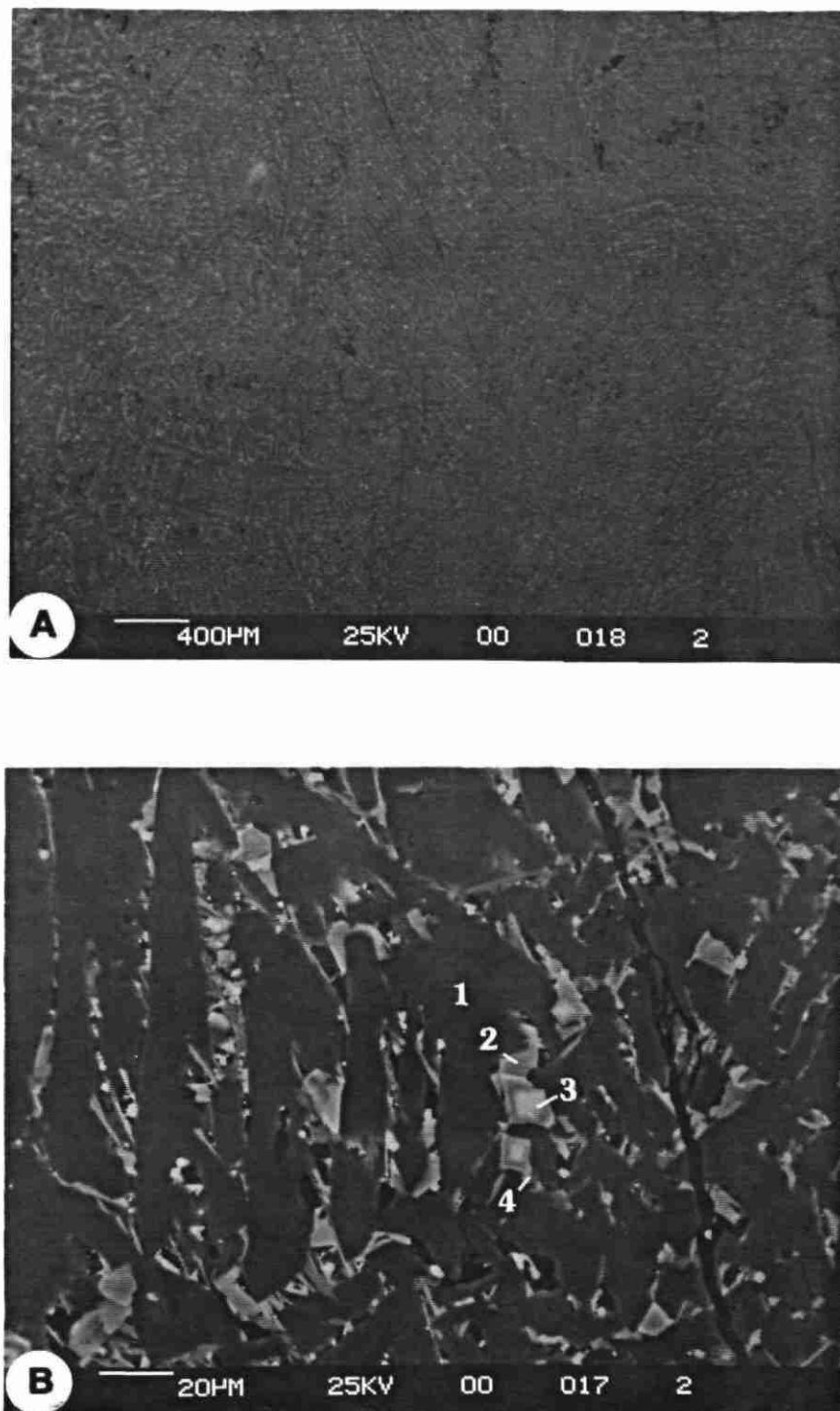


Fig. 6.3 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (clichés en électrons rétrodiffusés). Aspect de la zone interne du vitrifiat.
A : vue générale ; B : détail de l'organisation des structures.

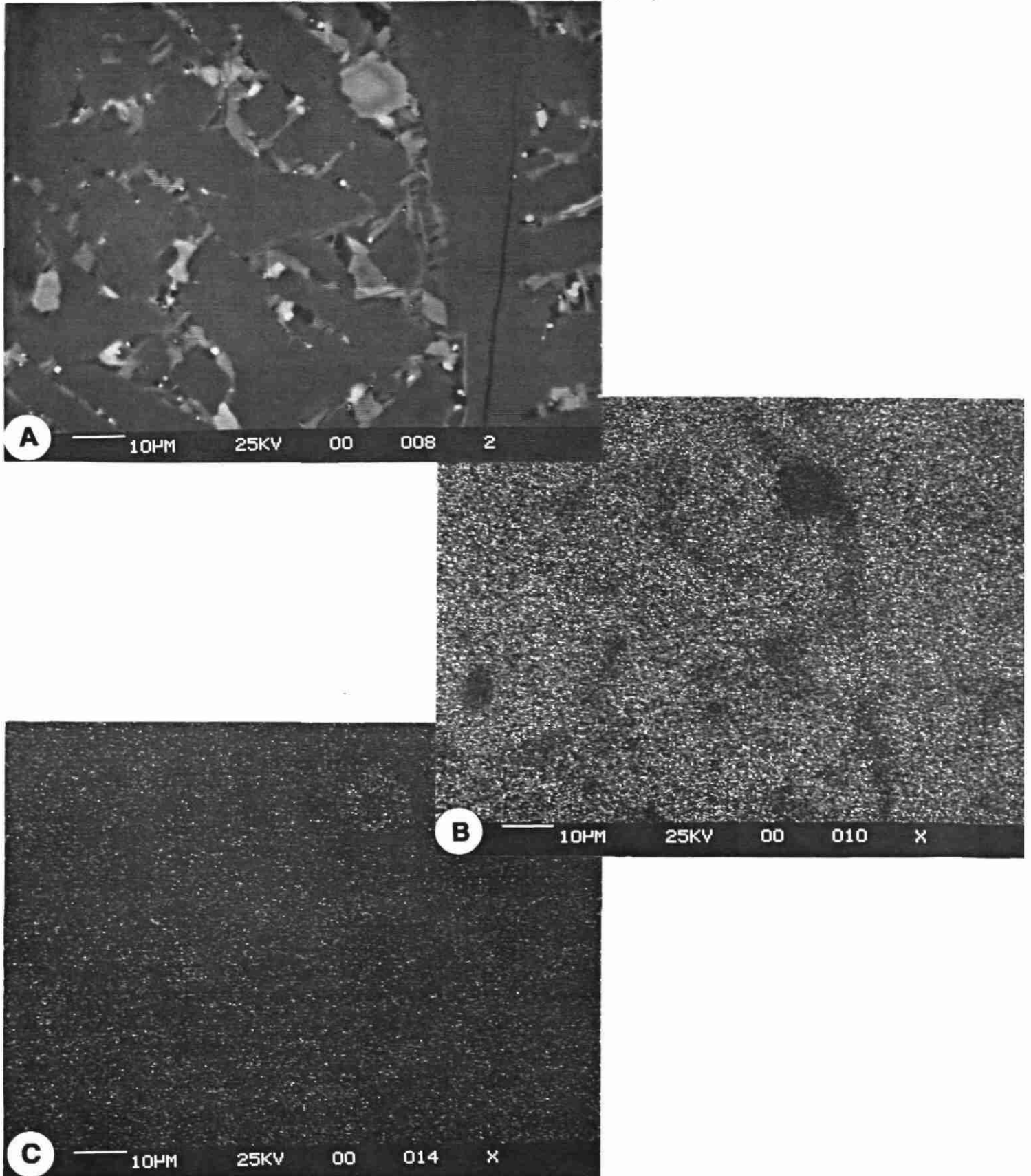


Fig. 6.4 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie.
Détails (A) avec clichés de répartition d'éléments sélectionnés Ca (B), Al (C),
Si (D), Ti (E), Fe (F), Zn (G).

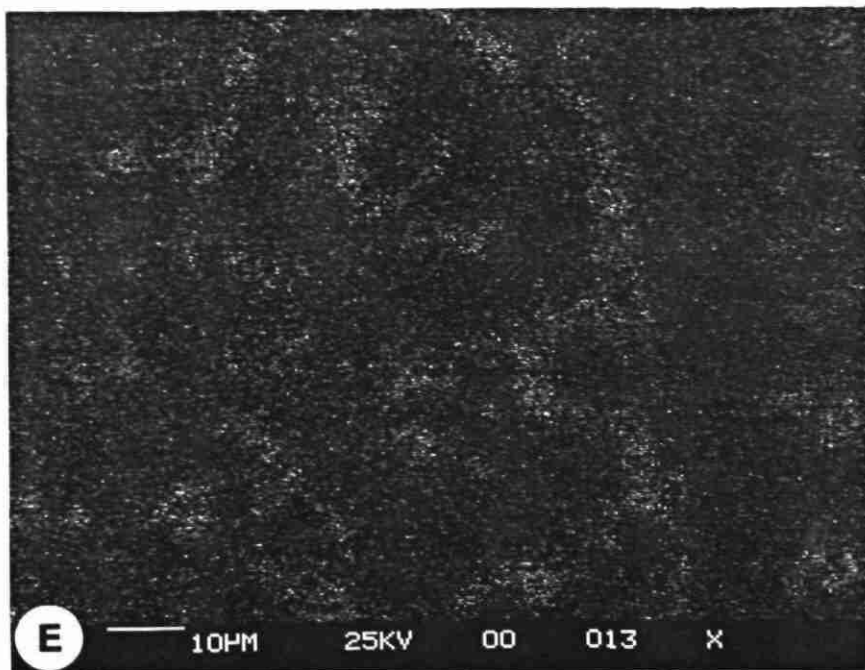
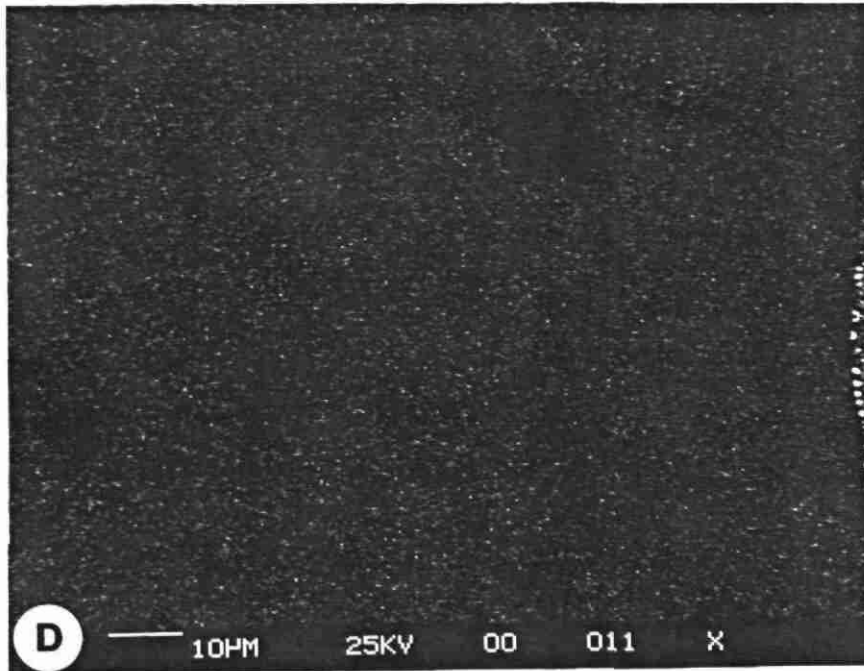


Fig. 6.4 - Suite.

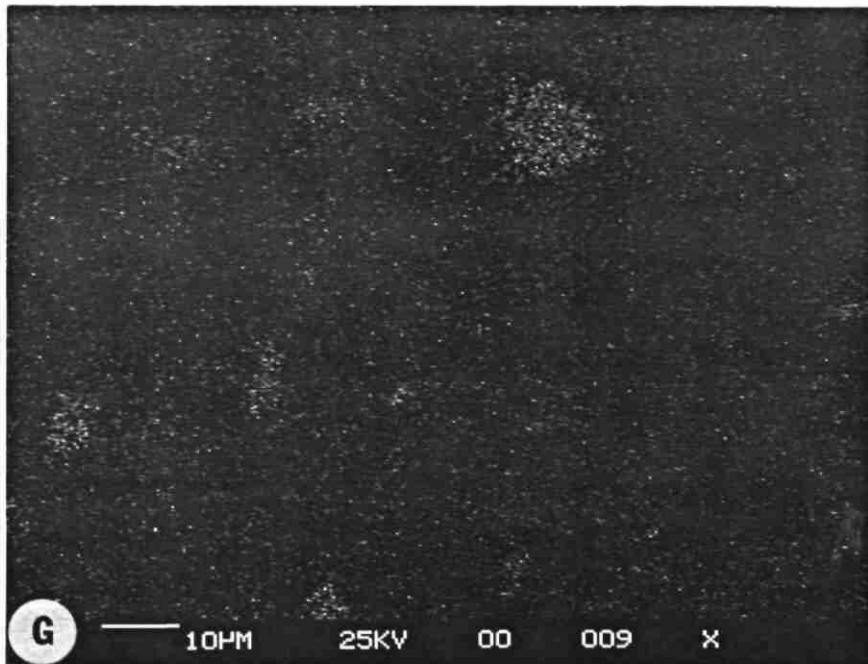
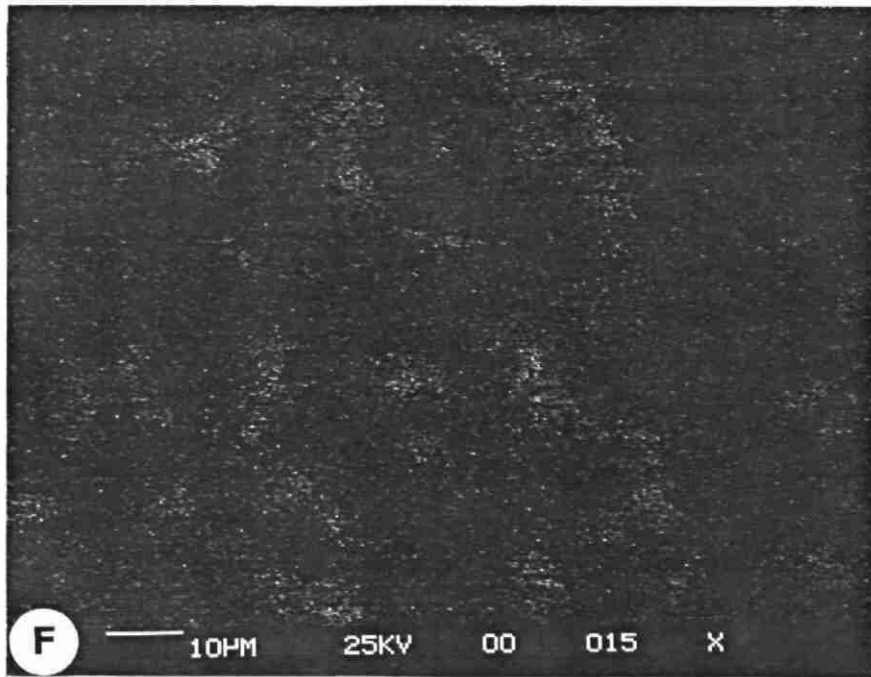


Fig. 6.4 - Suite et fin.

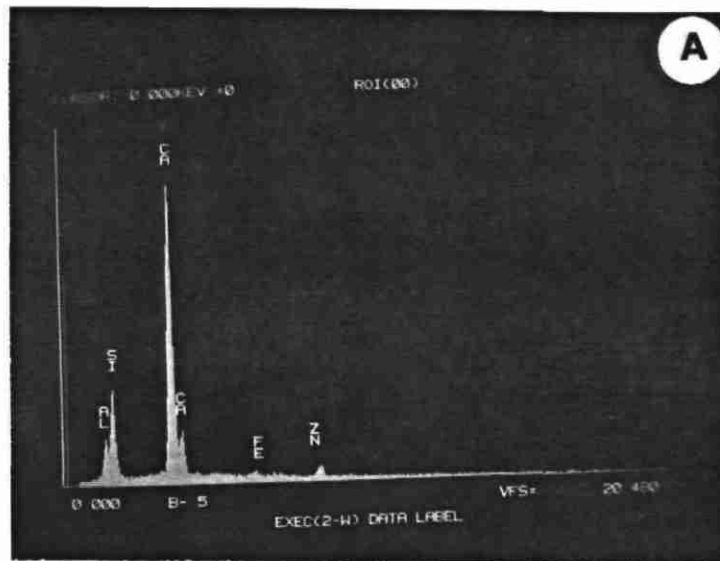


Fig. 6.5 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : gehlénite ; cf. point d'analyse 1 (fig. 6.3).

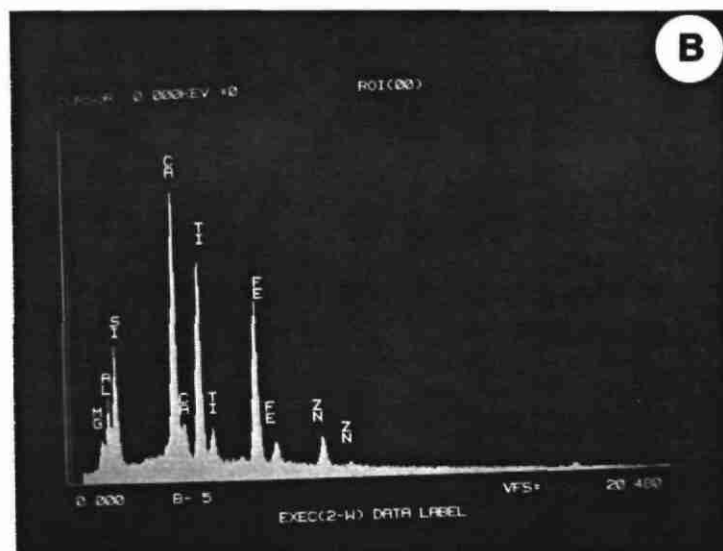


Fig 6.6 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : phase mineure ; cf. point d'analyse 2 (fig. 6.3).

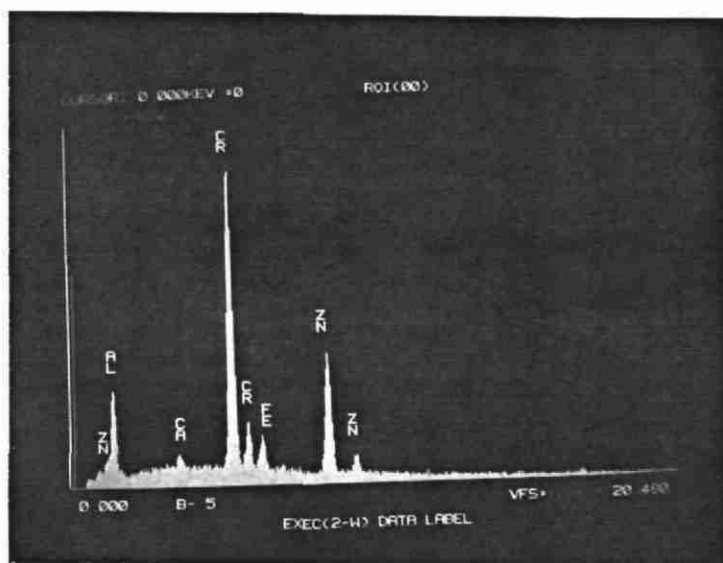


Fig. 6.7 - Echantillon Record 8 - Lame mince, (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments), phase mineure : spinelle (?) (cf. point d'analyse 3, fig. 6.3).

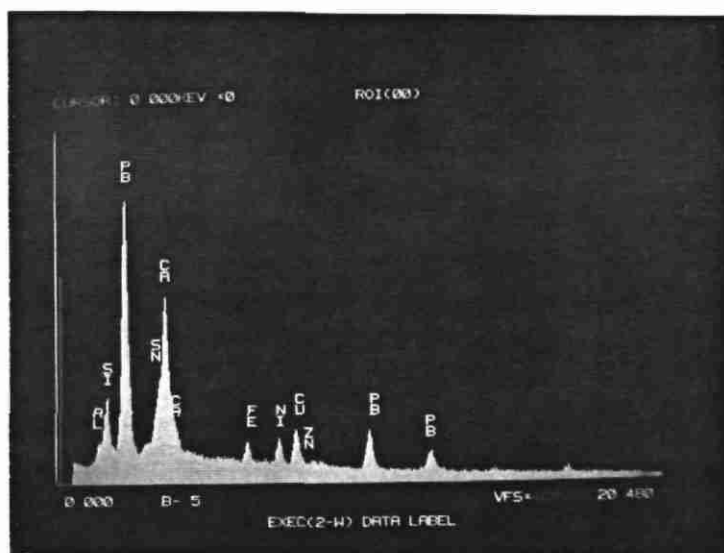


Fig. 6.8 - Echantillon Record 8 - Lame mince, phase mineure : analyse semi-quantitative de la répartition des éléments (cf. point d'analyse 4, fig. 6.3).

6.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces.

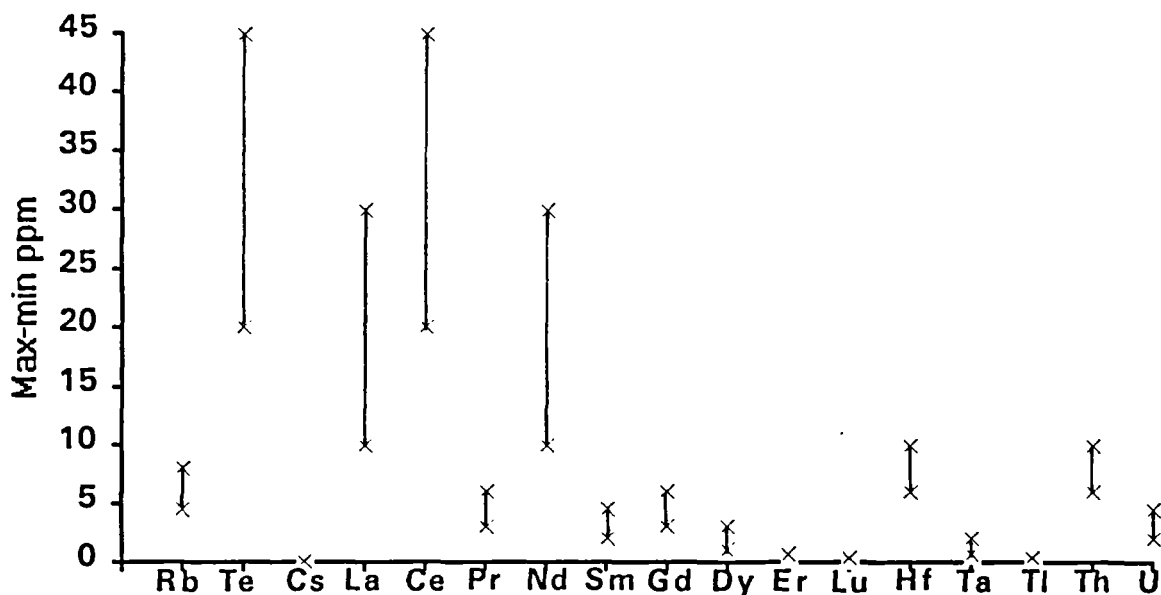


Fig. 6.9 - Echantillon Record 8 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

6.1.7. Espèces des déchets et espèces naturelles

La géhlénite fait partie du groupe des mélilites où elle constitue le pôle alumino-calcique d'une série donnant une solution solide entre un pôle $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, la géhlénite, et un pôle silico-calcique-magnésien $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$, l'akermanite. Ces minéraux sont présents dans les roches sous-saturées en silice : volcaniques, métamorphiques, en particulier dans les dolomies métamorphosées. La portlandite est un minéral constitutif des bétons. Sa présence en tant que minéral naturel est très rare signalée à Scawt Hill, Irlande associée à de la calcite (Wintchell, 1967).

6.1.8. Discussion

Il existe de notables divergences entre les données de la radiocristallographie et les analyses chimiques. Si l'on suppose que tout l'aluminium est contenu dans la géhlénite, on se retrouve avec un excès de 19,50 % de SiO_2 et 12,41 % de CaO . Il est probable que, outre les phases identifiées aux rayons X et celles identifiées au MEB qui ne constituent qu'un faible pourcentage (moins de 5 %), il existe une part de phase vitreuse permettant d'expliquer ces divergences.

La distribution des éléments majeurs de ce vitrifiat sont à rapprocher des foïdites, roches alcalines sous saturées (Le Maître, 1984 ; Le Bas *et al.*, 1985). D'ailleurs, il existe des

roches effusives alcalines appartenant à la famille des néphélinites où la mélilite apparaît comme une phase majeure : elle sont nommées mélilitites.

Par rapport à un fond géologique courant ces analyses présentent des anomalies en B et F (Ikramuddin *et al.*, 1983 ; Braux *et al.*, 1993 ; Leistel, 1993), et en métaux et éléments incompatibles (Zn, Sn, Pb, Sb, Cr, Cu, Zr). La teneur en Te doit être comparée avec les teneurs du milieu naturel, à priori elle apparaît anormale.

Les teneurs en terres rares (fig. 6.10) restent d'un niveau comparable avec la croûte terrestre ($\cong 100$ et 10 fois la teneur des chondrites). Leur distribution (pente du spectre) ne montre pas d'anomalies notables si ce n'est au niveau du dysprosium et de l'erbium.

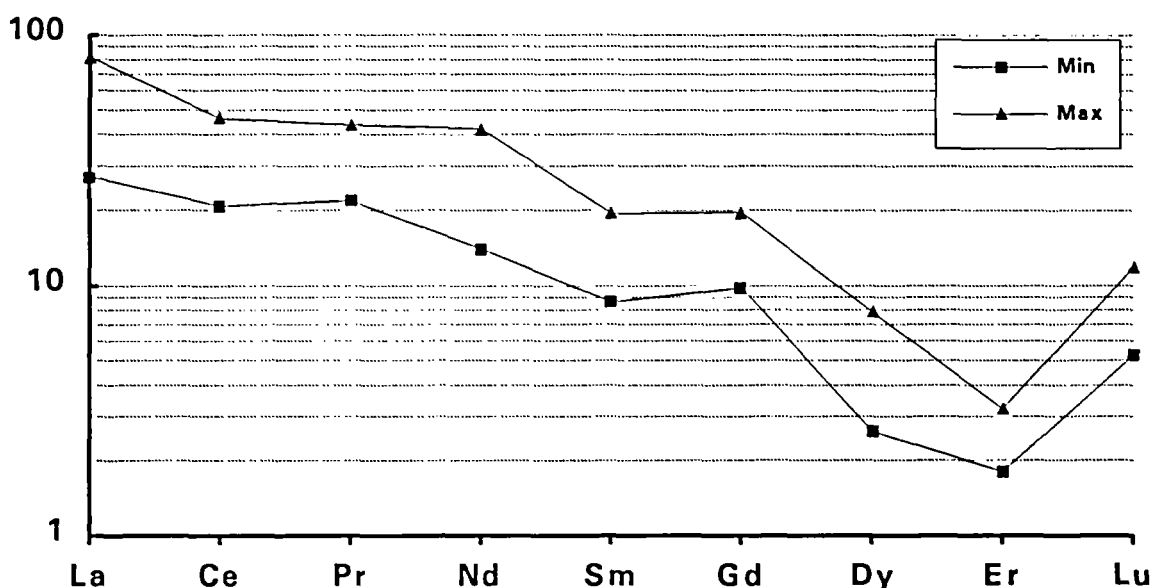


Fig. 6.10 - Echantillon Record 8 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

6.2. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

6.2.1. Le problème posé

L'échantillon n° 8 se présente du point de vue structural sous l'aspect d'un verre au sein duquel s'individualise une phase plus ou moins cristallisée représentant environ 5 % de l'échantillon. Cette phase est composée plus particulièrement de :

- cristaux de gehlénite formant l'essentiel de la phase ;
- minéraux à habitus cubique à Fe, Al, Cr et Zn qui pourraient être des spinelles.

La phase vitreuse présente des analogies avec certains verres volcaniques. Cet aspect est traité au paragraphe 7.3.2. conjointement avec le déchet 10.

La composition chimique de l'échantillon est très proche, en ce qui concerne les éléments majeurs, de celle de la gehlénite (minéral du groupe des mélilites) et présente des analogies avec les roches éruptives à mélilites. L'échantillon se caractérise également par des teneurs importantes en métaux comme Zn (près de 2 %), Sn (2011 ppm), Pb (1625 ppm), Sb (951 ppm) et , à un degré moindre, Cr (532 ppm).

Cette recherche a donc pour objectif :

- de confirmer l'analogie de l'échantillon n° 8 avec les contreparties naturelles envisagées, c'est-à-dire les spinelles, les mélilites et les roches à mélilites ;
- d'appréhender la stabilité de ces constituants vis-à-vis des phénomènes d'altération météorique (à température et pression ordinaires) et hydrothermale (température et pression élevées) ;
- d'identifier des cibles.

6.2.2. Les spinelles

a) Minéralogie

Les cristaux à habitus cubique identifiés dans l'échantillon n° 8 pourraient être des spinelles à Cr, Fe, Al et Zn.

Les minéraux du groupe des spinelles qui se rapprochent de cette composition sont :

- dans la série du spinelle s.s., l'*hercynite* FeAl_2O_4 et la *gahnite* ZnAl_2O_4 . Ces deux minéraux forment avec le spinelle s.s. (MgAl_2O_4) les pôles de deux séries isomorphes continues où Mg est substitué respectivement par Fe^{2+} et Zn ;
- dans la série de la magnétite, la *franklinite* ZnFe_3O_4 ;
- dans la série de la chromite, la *chromite* FeCrO_4 . En fait la chromite forme avec la magnésiochromite MgCr_2O_4 et le spinelle s.s., les termes extrêmes de séries de minéraux renfermant des proportions variables de Fe, Cr, Al et Mg. Parmi ceux-ci, les plus fréquents sont les *spinelles chromifères* qui peuvent parfois renfermer aussi du Zn (spinelles chromozincifères).

On pourrait donc avoir dans le vitrifiat une association de plusieurs de ces minéraux ou être en présence d'une seule phase minérale à Fe, Cr, Al et Zn.

b) Occurrence

Ces spinelles sont des minéraux de haute température qui se rencontrent dans les roches ignées et métamorphiques (tabl. 7.2.). Ils constituent des minéraux accessoires de roches métamorphiques (hercynite, gahnite) ou de roches ignées ultrabasiques (chromite, spinelles Cr, spinelles Cr-Zn). La chromite et la franklinite se concentrent pour constituer des indices et des gisements exploitables.

c) Altérations

• Altération météorique

Les spinelles sont des minéraux réputés métastables dans le domaine supergène. Ainsi, dans les sols la chromite, par exemple, serait stable même dans des conditions d'altération intense puisqu'on l'observe dans la cuirasse de profils latéritiques (Totok et Friedrich, 1988). Il en serait de même pour l'hercynite, rencontrée dans un sol rouge à Madagascar (Lacroix, 1920).

Toutefois, certaines observations minéralogiques et analyses chimiques (Augusthis et Mposkos, 1982 ; Friedrich *et al.*, 1987 ; Phan et Routhier, 1964) sur des grains de chromite dans les latérites font apparaître une altération en bordure et dans les fissures de chromites semblable à celle provoquée par l'altération hydrothermale sur des spinels à Cr et la chromite. Les bordures altérées des chromites présentent un enrichissement relatif en Cr et un appauvrissement en Fe , ou l'inverse, par rapport au grain non altéré. Il semblerait que le chrome libéré par l'altération des chromites soit fixé par les oxydes de fer (goethite) du profil latéritique (Friedrich *et al.*, 1987).

Les spinelles sont des minéraux résistants au transport mécanique. Ainsi peut-on les rencontrer dans les alluvions des cours d'eau et dans les roches détritiques : chromite (Deer *et al.*, 1992), franklinite (Hague *et al.*, 1956), gahnite.

• Altérations hydrothermales

La majorité des données bibliographiques portent sur les spinelles à Cr et la chromite considérés comme indicateurs pétrogénétiques des roches ultrabasiqes dans lesquelles on les trouvent. En effet (Kimball, 1990), leur composition dépend :

- de processus génétiques au niveau du manteau,
- du degré de métamorphisme des roches métamorphiques,
- de l'altération hydrothermale.

L'altération hydrothermale des spinelles à Cr liée à la serpentinitisation des roches ultrabasiqes provoque fréquemment la formation d'une bordure de magnétite et de "ferrichromites"² (Golding et Bayliss, 1968 ; Kimball, 1990 ; Onyeagocha, 1974 ; Ulmer 1974). Cependant ceci n'est pas toujours le cas car il peut co-exister des spinelles altérés et non altérés selon leur composition (Burkhard, 1993). Généralement, cette bordure est enrichie en fer mais appauvrie en Mg et Al par rapport au noyau non altéré. Cr peut être enrichi ou appauvri selon la nature des fluides. Ainsi le CO₂ présent dans les fluides peut provoquer un enrichissement en Cr (Burkhard, 1993) .

Les phénomènes hydrothermaux liés aux dépôts de minéralisations peuvent aboutir également à la transformation partielle des spinelles Cr en ferrichromites et à la précipitation de magnétite, mais ce n'est pas toujours le cas (Ashley et Martyn, 1987). A Salsigne, les spinelles primaires des metabasites ont subi deux transformations hydrothermales (Béziat et Monchoux, 1991). Après un premier épisode minéralisateur provoquant la transformation de spinelles Cr primaires en spinelles à Cr-Zn, un second épisode a conduit à une transformation

² Les ferrichromites ne correspondent pas à des minéraux de composition spécifique (Béziat et Monchoux, 1991).

des spinelles à Cr-Zn en "ferrichromites". La composition des ferrichromites est, là encore, fonction de celle des fluides : enrichissement en Cr et Zn par lessivage de Al, Fe et Mg ou diminution en Cr et Zn par un enrichissement en Fe.

Des chromites observées dans les hydrothermalites de certains gisements volcano-sédimentaires du Soudan (Hottin et Aloub, 1990) seraient d'origine hydrothermale. Le chrome proviendrait de l'altération hydrothermale de roches basiques et ultrabasiques.

d) Conclusion

Ces exemples montrent que les spinelles à Cr, à Cr-Zn et la chromite peuvent être déstabilisés par l'altération hydrothermale voire, pour la chromite, météorique. Il n'existe pas de données concernant le comportement des spinelles à Zn vis-à-vis des phénomènes d'altération météorique.

Il faudrait, dans un premier temps, confirmer les spinelles de l'échantillon 8, puis en fonction des résultats, poursuivre des recherches bibliographiques plus poussées sur les conditions physico-chimiques de la stabilité de ces spinelles.

En l'état actuel de notre étude, la chromite constitue une cible naturelle envisageable.

6.2.3. Mélilites et roches à mélilite

La *gehlénite* identifiée dans l'échantillon n°8 constitue le pôle Al du groupe des *mélilites* dont le pôle Mg est l'*akermanite*. Il existe une mélilite zincifère, l'*hardystonite*, probablement formée dans des conditions géologiques très particulières dans des calcaires.

Les *mélilites* se rencontrent essentiellement dans certaines roches éruptives basiques à ultrabasiques calciques, dans des roches carbonatées métamorphisées et dans les météorites chondritiques. En règle générale, la composition minéralogique de ces *mélilites* par rapport aux deux pôles de la série, est très rarement mentionnée.

a) Occurrence et composition des roches à mélilites

• Roches éruptives

Les *mélilites* se rencontrent :

- dans les *néphélinites à olivine* qui sont des roches volcaniques de faciès basaltique. En France, quelques filons de *néphélinites à olivine (ankaratrites)*, de puissance semi-métrique et d'extension décamétrique sont signalés en Alsace-Lorraine et dans le Forez (Couturier *et al.*, 1967 ; Hernandez 1973, 1976 ; Siat *et al.*, 1958 ; Velde et Thiébaud, 1973). Dans ces roches composées d'olivine, d'augite Ti, de *mélilite* et de *néphéline*, la *mélilite* est plus abondante que la *néphéline*. En Allemagne, des roches du même groupe (basalte à *mélilite* : 2, tabl. 6.2) renferment un tiers de *mélilite* ;

- dans certaines roches filoniennes basiques à olivine et biotite (alnoïtes) ;
- et surtout, dans des roches grenues ultrabasiqes très calciques (uncompahgrite du Colorado, turjaïte de Russie) qui affleurent sur un à plusieurs kilomètres carrés au sein de complexes alcalins. Dans l'uncompahgrite, la mélilite peut constituer près de 70 % de la roche et est associée au pyroxène Ca et à la magnétite. Dans la turjaïte, la mélilite forme près de la moitié de la roche et est accompagnée principalement de biotite et de néphéline.

La composition chimique de ces roches à mélilite est assez différente de celle de l'échantillon n° 8 (tabl. 6.2. et 6.3.). En effet, leurs teneurs en Si sont assez voisines, leurs teneurs en Al et Ca (sauf Ca de l'uncompahgrite) sont plus faibles et leurs teneurs en Fe et Mg nettement plus fortes que celles de l'échantillon 8. Nous n'avons aucune donnée concernant les teneurs en métaux lourds de ces roches. On peut les estimer, en se référant à leur abondance dans les roches ultrabasiqes, à environ 100-200 ppm de Zn et à environ quelques centaines et quelques milliers de ppm de Cr et Ni, ce qui, pour Zn, est nettement inférieur aux teneurs de l'échantillon 8.

• Roches métamorphiques

La mélilite se forme dans des roches carbonatées à accidents siliceux métamorphisées par des intrusions basiques. La composition de la mélilite est plus proche de la gehlénite que de l'akermanite (Deer *et al.*, 1992). Ces zones de métamorphisme de contact ont été observées en Irlande (Deer *et al.*, 1992 ; Tilley, 1947) et pourraient donc constituer de bonnes cibles pour notre étude. Cependant nous ne possédons aucune donnée sur leur composition chimique, ni sur leurs dimensions. Elles se sont formées dans des conditions de très haute température et de basse pression (Williams *et al.*, 1954)

b) Altérations des mélilites

• Altération météorique

Les données relatives à l'altération supergène des mélilites sont quasi inexistantes. Au Valtin, dans les Vosges, la mélilite d'un filon d'anekartrite est altérée en calcite (Siat *et al.*, 1958). Mais s'agit-il d'une altération météorique ?

Selon des considérations théoriques fondées sur les énergies de liaison entre cations-oxygène des silicates, la gehlénite et l'akermanite seraient très peu résistantes, à l'échelle géologique, à l'altération météorique (Loughnan, 1969).

En outre les roches basiques et ultrabasiqes qui peuvent servir de point de comparaison pour cette étude, sont peu résistantes à l'altération supergène. En effet, les cristaux d'olivine, pyroxènes et feldspathoïdes qui les constituent, sont instables dans ces conditions (Loughnan, 1969).

En l'absence d'information directe dans ce domaine, on se référera aux conclusions de l'étude sur la stabilité des verres volcaniques (échantillon n° 10) présentée au chapitre 7.

• Altération hydrothermale

L'altération hydrothermale de la mélilite de l'uncompahgrite produit différents minéraux calciques et/ou titanifères : perovskite, grenats Ti et grenats Ca (Larsen, 1942).

Les mélilites sont instables à des températures inférieures à 500°C pour l'akermanite et 600°C pour la gehlenite en présence d'une pression de vapeur d'eau de 4,8 à 6,7 kbar (Deer *et al.*, 1992). Cependant, ces minéraux peuvent être considérés comme métastables dans des conditions actuelles de gisement des roches à mélilite.

c) Conclusion

A la lumière de cette revue bibliographique, les cibles chimiquement les plus proches et de dimensions suffisantes sont des roches ultrabasiques à mélilite de type uncompahgrite.

Les zones à gehlénite des roches carbonatées métamorphisées peuvent être considérées également comme cibles potentielles. Néanmoins, un supplément d'information sur leur chimisme et leurs dimensions est souhaitable.

Les informations disponibles concernant la stabilité supergène des mélilites sont inexistantes. Il en est de même à fortiori des connaissances sur le comportement à l'altération de métaux lourds (Zn) pouvant entrer exceptionnellement dans la constitution de ces minéraux.

HERCYNITE	FeAl ₂ O ₄	Minéral accessoire de roches métamorphiques	Ubiquiste
GAHNITE	ZnAl ₂ O ₄	Minéral accessoire de gisements de Zn, pegmatites, roches métamorphiques	Inde, USA, Ecosse, Suède
FRANKLINITE	ZnFe ₂ O ₄	Minerai Zn	USA (Franklin, N.J.)
CHROMITE	FeCr ₂ O ₄	Minéral accessoire des roches ultrabasiques Indice Minerai Cr	Ubiquiste France (Alpes, Bretagne) Grèce, Turquie
SPINELLE Cr	Fe, Cr, Zn, Al, Mg	Minéral accessoire des roches ultrabasiques	Ubiquiste
SPINELLE Cr-Zn	Fe, Cr, Zn, Al, Mg	Minéral accessoire des roches ultrabasiques	France (Montagne-Noire)

Tabl. 6.2 - Composition et occurrence des spinelles à Fe, Al, Zn, Cr, Al.

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	30,2	36,6	32,4	39,8	31,2	38,3
Al ₂ O ₃	17,9	8,0	11,8	10,6	8,9	6,1
Fe ₂ O ₃	2,6	11,3	11,0	8,2	11,3	11,5
MgO	3,5	18,2	11,0	12,8	18,7	8,1
CaO	32,1	15,1	15,3	19,9	17,6	29,0
Na ₂ O	2,4	2,9	3,4	3,5	1,3	2,2
K ₂ O	0,4	1,4	1,3	2,1	2,1	0,3
TiO ₂	2,0	2,5	2,9	1,4	2,5	1,8
CO ₂	-	-	6,5		2,5	0,8
H ₂ O ⁺	-	1,6	1,1	1,6	2,9	0,5

1 - Echantillon n° 8

2 - Basalte à melilite (Allemagne, Rittmann, 1960)

3 - Ankaratrite (Haut-Rhin, Couturier *et al.*, 1967)

4 - Turiaïte (Presqu'île de Kola, Borodine et Pavlenko, *in* Sorensen, 1974)

5 - Alnoïte (Nockolds *et al.*, 1978)

6 - Uncompahgrite (Colorado, Larsen, 1942).

Tabl. 6.3 - Composition chimique (en %) de roches éruptives à mélilite.

6.2.4. Références

- Ashley P.M., Martyn J.E. (1987) . Chromium-bearing minerals from metamorphosed hydrothermal alteration zone in the Archean of Western Australia. *Neues Jarbuch Miner. Abh.*, 157, p. 81-111.
- Augsthis S., Mposkos E. (1982). Differential leaching of Fe and Cr from chromite grains in laterites and birbirites. *UNESCO symp. on metallogeny of mafic and ultramafic complexes, Athens, 1980*, p. 214-226.
- Béziat D., Monchoux P. (1991). Les spinelles chromozincifères du district aurifère de Salsigne (Montagne Noire, France). *Eur. J. Mineral.*, 3, p. 57-969.
- Burkhard D.J.M. (1993). Accessory chromium spinels : their coexistence and alteration in serpentinites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* ,57, p. 1297-1306.
- Couturier A., Siat A., Weil R. (1967). Sur un filon à ankaratrite dans le gneiss granitique des Trois-Epis (Haut-Rhin). *Bull. Serv., Carte géol. Als. Lorr.*, 20, 1, 107-110.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992); An introduction to the rock-forming minerals. 2nd ed. Longman Scientific and Technical.
- Friedrich G., Marker A., Kanig M., Germann A. (1987). Mineral prospecting and geological mapping in laterite covered areas of Brazil. BMFT RG 8301 5 - Final report.
- Golding H.G., Bayliss P. (1968) . Altered chromite from the Coolac serpentine belt, New South Wales, Australia. *Amer. Mineral.* , 53, p. 162-183.
- Hague J.M., Baum J.L., Herrmann L.A., Pickering R.J. (1956) . Geology and structure of the Franklin-Sterling area, New Jersey. *Bull. geol. Soc. Amer.*, 67, p. 435-474.
- Hernandez J. (1973). Le volcanisme tertiaire des monts du Forez (Massif central français) : basanites à analcime, à leucite et néphélinites à mélilite. *Bull. Soc. fr; Minéral. Cristallogr.*, 96, 303-312.
- Hernandez J. (1976). Données nouvelles sur la composition minéralogique de la néphélinite de Marcoux (Forez). *Bull. Soc. fr; Minéral. Cristallogr.*, 99, p. 61-66.
- Hottin A.M., Aloub O. (1990); Les chromites hydrothermales accompagnant les minéralisations sulfurées et aurifères du district d'Ariab (Reds Sea Hills, Soudan). *Chron. rech. min.*, 498, p. 15-27.
- Kimball K.L. (1990). Effets of hydrothermal alteration on the composition of chromian spinels. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, p. 337-346.
- Lacroix A. (1920). Sur un nouveau spinellide, la chromohercynite provenant de Madagascar. *Bull. Soc. fr. Min.*, 43, 69 p.

- Larsen E.S. (1942). Alkalic rocks of Iron Hill Gunnison County, Colorado. U.S. Geol. surv. Prof. Paper 197-A.
- Loughnan F.C. (1969). Chemical weathering of the silicate minerals. American Elsevier Publishing Co., Inc., New-York.
- Nockolds S.R., O'Knox R.W., Chinner G.A. (1978) . Petrology for students. Cambridge University Press, London.
- Onyeagocha A.C. (1974). Alteration of chromite from the Twin Sisters dunite, Washington, Amer. Mineral., 59, 608-612.
- Phan K.-D., Routhier P; (1964). Altération météorique de chromites de Nouvelle-Calédonie. Bull. BRGM, 4, p. 111- 133.
- Rittmann A. (1963). Les volcans et leur activité. Masson et Cie., Paris.
- Siat A., Weil R., Couturier A. (1958). Sur un filon d'ankartrite recoupant le granite des Crêtes, près du Vatin (Vosges). CR. Acad. Sci., Fr., 246, p. 2915-2917.
- Sorensen H. (1974). The alkaline rocks. John Wiley and Sons, London.
- Tilley C.E. (1947). The gabbro-limestone contact zone of Camas-Mor, Muck, Inverness-Shire. Bull. Comm. Géol. Finlandé, 140, p. 97-105.
- Totok D., Friedrich G. (1988). Chromite potential of the nickel laterite deposit of Gebe/Molluccas (Indonesia). Erzmetall, 41, 11, p. 564-569.
- Ulmer G.C. (1974). Alteration of chromite during serpentinization in the Pennsylvania-Maryland district. Amer. Miner., 59, p. 1236-1241.
- Velde D., Thiebaut J. (1973). Quelques précisions sur la constitution minéralogique de la néphéline à olivine et méilite d'Essey-la-Côte (Meurthe-et-Moselle). Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 96, p. 298-302.
- Williams H., Turner F.J., Gilbert C.M. (1954). Petrography. An introduction to the study of rocks in thin sections. W.H. Freeman and Co., San Francisco.

7. ÉTUDE DU DECHET N° 10 (cendres volantes, EdF)

7.1. CARACTERISATION

7.1.1. Description macroscopique

L'échantillon n° 10 se présente sous forme de poudre grise fine contenant des globules plus sombres.

7.1.2. Description microscopique

Les éléments qui constituent cette cendre forment, en général, des globules ou des individus scoriacés (fig. 7.1 et 7.2). Il peuvent être monophasés ou polyphasés. Leur taille moyenne varie pour les plus fins du micron à la dizaine de microns. Les individus les plus gros peuvent excéder la vingtaine de microns.

7.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut

Cette analyse a mis en évidence les minéraux suivants : quartz [SiO₂], mullite [Al₆Si₂O₁₃], phase vitreuse amorphe assez abondante.

7.1.4. Analyse chimique

Les résultats sont reportés dans le tableau 7.1.

7.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)

Les observations MEB montrent que la distribution des atomes lourds est variable selon les individus (fig. 7.1 et 7.2). En général, la phase vitreuse est constituée de Si, Al, Ti, K, Fe contenant des proportions variables de Ca. Quelques globules biphasés contiennent du quartz (fig. 7.5). La présence de globules de mullite à squelette cristallin d'oxyde de fer est à signaler (fig. 7.3, 7.4 et 7.6). De telles figures existent dans le milieu naturel dans les vitrophyres volcaniques (Augite (Fe, Al, Ti) [(Si, Al)₂O₆] dans verre). Elles s'expliquent par une cristallisation rapide d'un minéral dans une phase encore visqueuse (Ramdohr, 1969). Les globules les plus lourds sont constitués de Fe (wustite : FeO ?) ou de minéral ou alliage à base de baryum (fig. 7.7).

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
0,3	53,5	26,9	4,5	0,95	0,62	0,21	2,1	1,3	0,04	8,3	98,72	0,07	0,99
F ppm	Cl %	Ct %	St %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or %	CNt %	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
100	0,05	7,25	0.1	< 0,05	0,02	n.d.	n.d.	161	17	68	206	140	67
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
193	134	200	33	635	62	63	17	0,5	3	< 10	32	1480	74
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
252	< 10	40	< 10	350									

Tabl. 7.1. - Echantillon Record 10 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

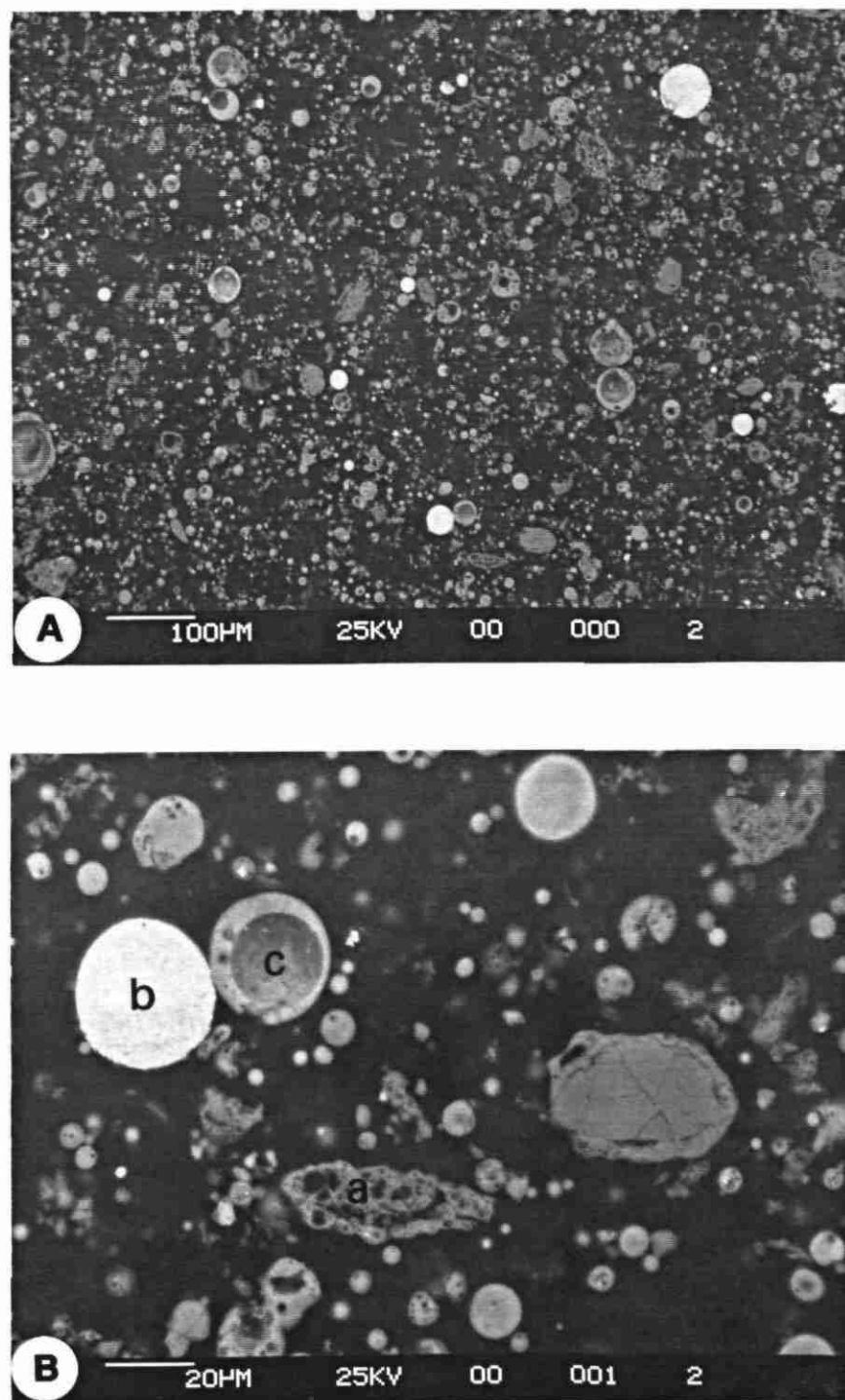


Fig. 7.1 - Echantillon Record 10 - Section polie, produits cendreux (clichés en électrons rétrodiffusés).
A : vue générale ; B : détail des structures : produits scoriacés (a), globules métalliques (b) et globules biphasés (c).

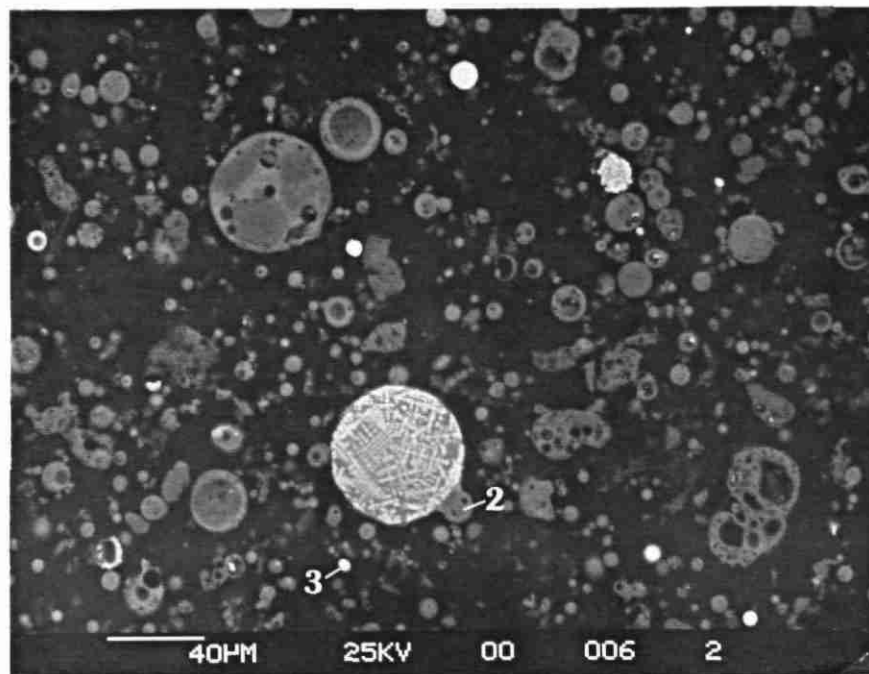


Fig. 7.2 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des structures : produits scoriacés (a), biphasés (b) et globules à croissance squelettique de Fe (c).

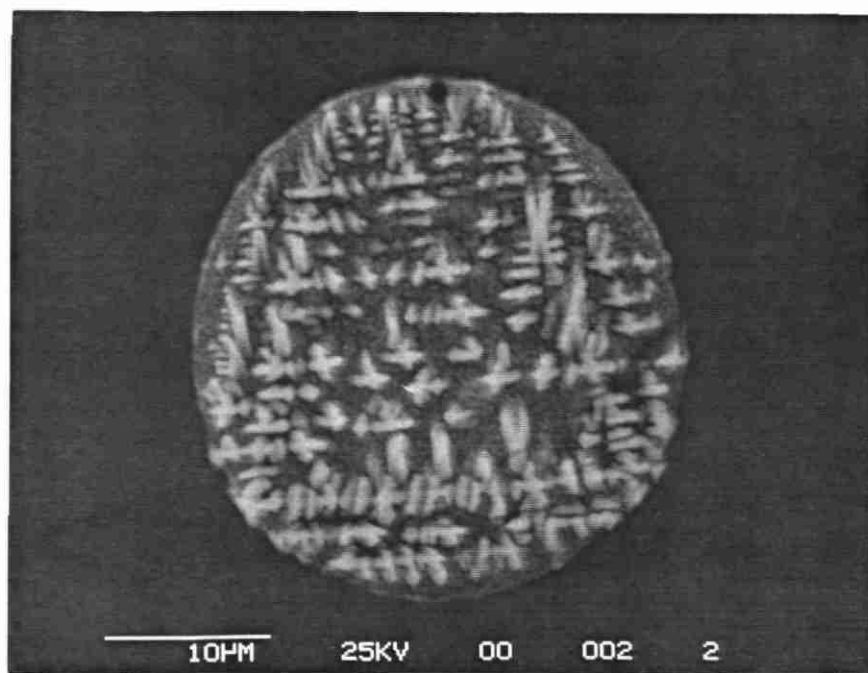


Fig. 7.3 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe.

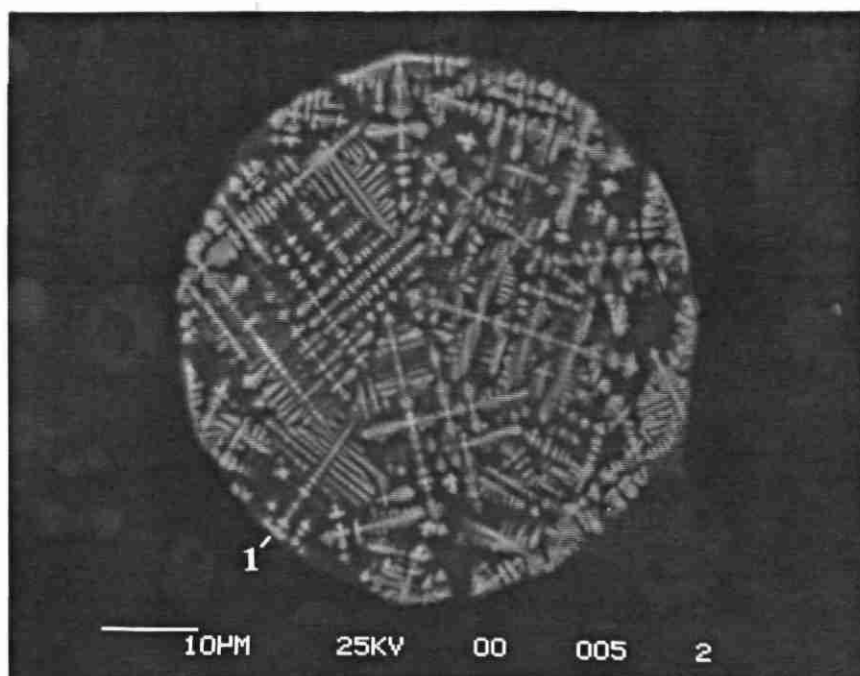


Fig. 7.4 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe dans une matrice silico-alumineuse (mullite ?).

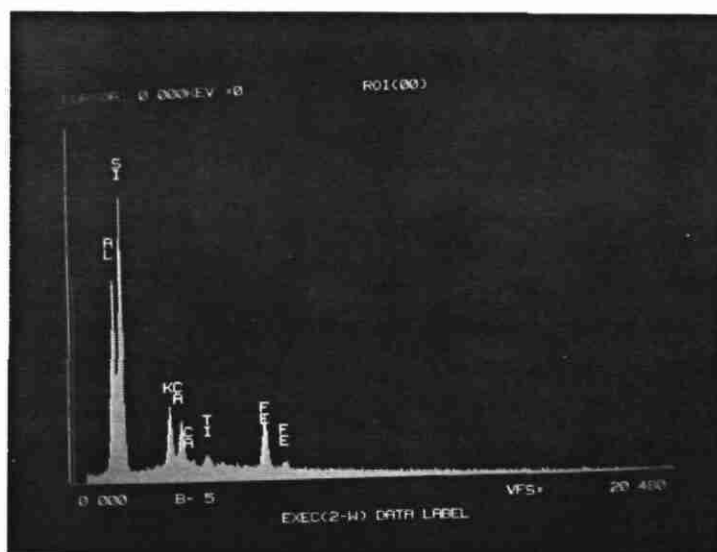


Fig. 7.5 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : matrice du globule à fer squelettique (cf. point d'analyse 1, fig. 7.4).

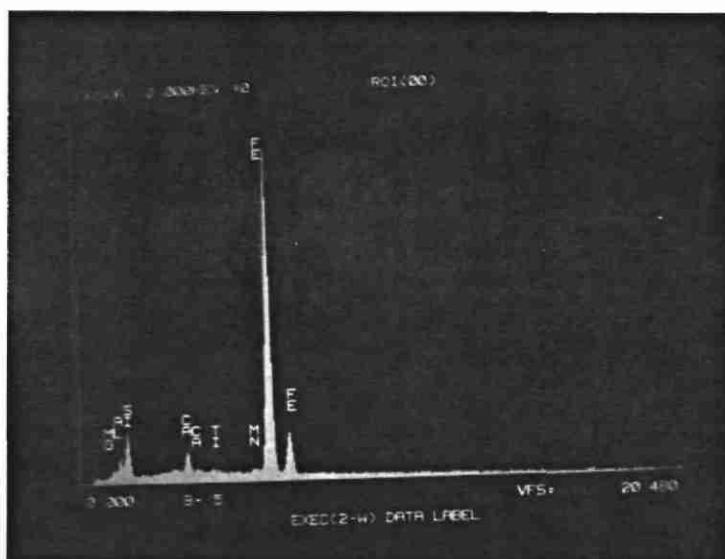


Fig. 7.6 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : fer squelettique (cf. point d'analyse 2, fig. 7.2).

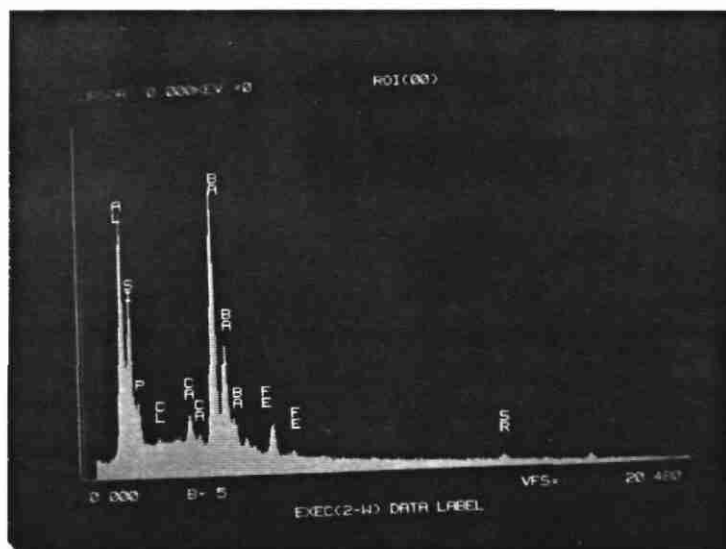


Fig. 7.7 - Echantillon Record 10 - Section polie : analyse semi-quantitative de la répartition sur un globule Z élevé (cf. point d'analyse 3, fig.7.2).

7.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces

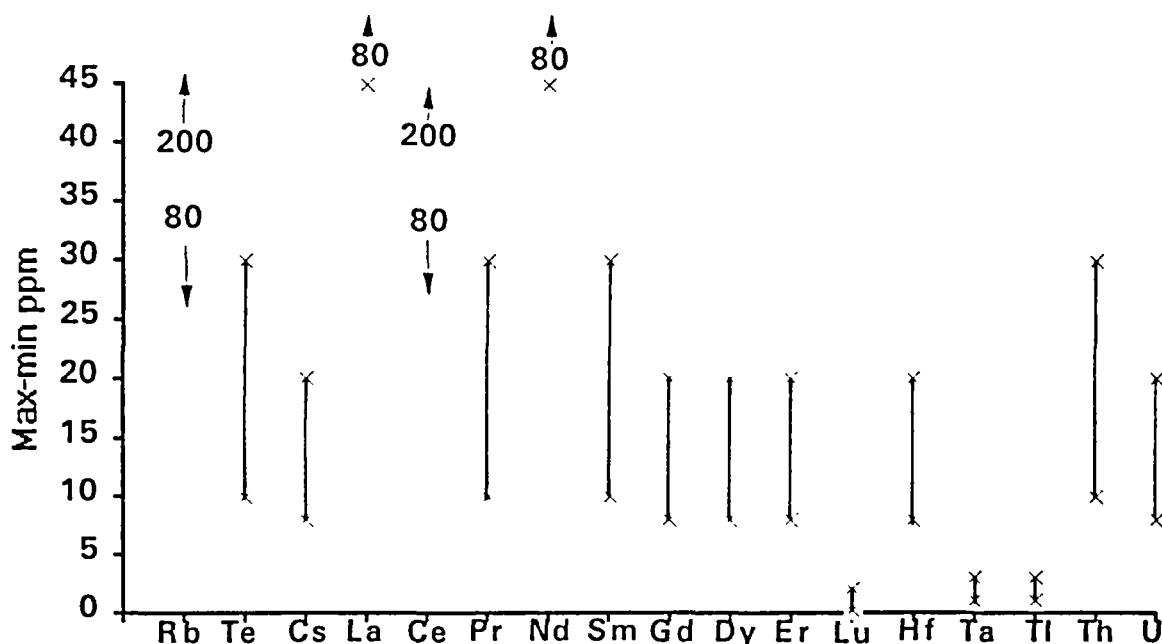


Fig. 7.8 - Echantillon Record 10 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

7.1.7. Espèces des déchets et espèces naturelles

La mullite est présente dans les xénolithes (enclaves de roches de nature et d'origine étrangère à la roche encaissante) des roches ignées. Il est à remarquer qu'elle est très commune dans la porcelaine. Elle est le seul silicate d'alumine stable à haute température.

7.1.8. Discussion

La présence d'une phase vitreuse fait qu'il est très difficile de réaliser une répartition minéralogique des phases que ce soit par analyse semi-quantitative aux rayons X ou par calcul. La comparaison de l'analyse chimique de ce produit et des roches magmatiques ayant des contenus en silice et des teneurs en alcalins (Na + K) (Le Maître, 1984 ; Le Bas *et al.*, 1985) comparables (andésites basaltiques) montre que le produit vis-à-vis des matériaux naturels est sursaturé en aluminium ce qui est manifesté par la présence de mullite. Une comparaison demeure aussi possible avec les roches argileuses chargées en carbone : schistes bitumineux (Vine et Tourtelot, 1970).

Outre des teneurs en carbone total fortes, ces analyses présentent par rapport à un milieu géologique commun des anomalies en métaux (V, Zn, Cr, Cu) et élément incompatible (Zr).

L'apparente anomalie en Rb que ce produit présente n'est due qu'au type de représentation, des teneurs tout à fait comparables sont présentes dans les roches granitiques, exemple des granites de la région du nord-est de Washington et du nord de l'Idaho : $\cong 210$ ppm (Ikramuddin *et al.*, 1983). La distribution des terres rares ne montre pas d'anomalies notables (fig. 7.9) et est voisine des teneurs enregistrées pour la croûte terrestre ($\cong 100$ et 10 fois la valeur des chondrites).

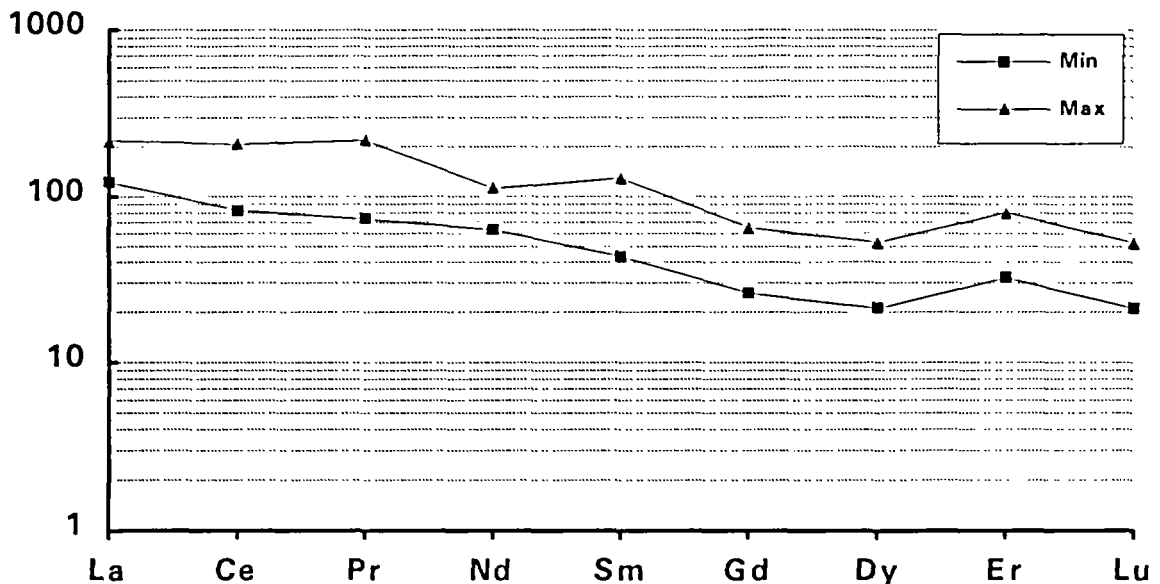


Fig. 7.9 - Echantillon Record 10 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

7.2. RECHERCHE D'ANALOGUES NATURELS

7.2.1. Introduction

a) Concept d'analogie appliqué aux phases vitreuses

Les analyses des échantillons RECORD 10 (cendres volantes EdF) et RECORD 8 (REFIOM EdF), montrent que ces échantillons contiennent une proportion appréciable de phase vitreuse (30 à 80 %). L'examen des spectres EDS au MEB montre que la phase vitreuse de l'échantillon RECORD 10 contient essentiellement Si, Al, Ti, K, Fe et Ca en proportions variables. Le fond en éléments traces de cet échantillon est relativement peu élevé et proche du contenu métallique de certaines roches.

La phase vitreuse de l'échantillon RECORD 8 serait essentiellement composée de Si, Al, Ca, Na, Ti avec probablement des teneurs notables en Pb, Zn et Ba.

Les formations volcaniques peuvent contenir des verres naturels de compositions variables. Certains de ces verres ont déjà fait l'objet de nombreuses études en tant qu'analogues naturels de verres de déchets nucléaires (Côme et Lallemand-Barrès, 1994). On présente ci-après une courte synthèse bibliographique des travaux récents menés sur l'analogie entre les verres volcaniques et les verres nucléaires.

Dans le cas des verres nucléaires, le concept d'analogie n'a pas été utilisé pour créer des verres spécifiques, à l'inverse des céramiques calquées sur des modèles minéralogiques de type sphène ou monazite, mais plutôt pour déterminer le comportement à long terme de verres industriels soumis à des conditions d'altération.

b) Axes de recherches

Au sens large, le concept d'analogie amène aux notions de :

- preuve par analogie ;
- vérification d'hypothèse (durabilité à long terme).

Dans le cas des verres, ces deux approches scientifiques ont été développées, d'une part, par le biais d'études phénoménologiques sur les mécanismes d'altérations des verres et, d'autre part, pour valider des modèles et des hypothèses thermodynamiques.

Les études sur les analogues naturels de verres ont porté sur différentes questions comme l'ont formulé Lutze *et al.* (1987) :

- Quels sont les mécanismes de corrosion ?
- Quelles est la vitesse de corrosion ?
- Est-ce que le mécanisme de corrosion change avec le temps ?
- Quels paramètres contrôlent la corrosion des verres (T, pH, surface exposée/volume liquide, vitesse d'écoulement) ?
- Quels sont les produits d'altération et leur séquence de formation ?
- Quels sont les facteurs qui contrôlent à long terme la dissolution des verres ?
- Peut-on utiliser les verres naturels pour valider les codes de calculs thermodynamiques simulant une altération de verres naturels et nucléaires ?

c) Types de verres

Il existe de nombreuses études sur les verres basaltiques (Islande, mer Rouge, Japon) et plus ponctuellement sur des verres rhyodacitiques et rhyolitiques (Petit *et al.*, 1990a). La plupart des études concernent des altérations de verres basaltiques dans l'eau de mer, mais des études plus récentes concernent des eaux sub-glaciaires. Beaucoup de ces travaux ont servis à valider la notion d'analogie elle-même.

Les verres nucléaires possèdent des compositions chimiques particulières car ils intègrent une proportion non négligeable d'éléments comme B, Li, Cs, lanthanides et radionucléides qui n'existent pas dans les verres naturels. Toutefois, il existe de nombreuses similitudes de composition entre les verres basaltiques et les verres nucléaires, à l'exception du bore et de l'aluminium.

Plusieurs types de verres se forment dans les environnements naturels (Ewing, 1979) : les verres d'impacts météoritiques (tektiques), les verres lunaires, les verres rhyolitiques et les verres basaltiques. Ces verres présentent des âges variés des plus récents verres volcaniques à plusieurs centaines de millions d'années (verres volcaniques, météoritiques, verres lunaires) et couvrent une vaste gamme de compositions (tabl. 7.2).

Les verres naturels considérés comme des analogues possibles aux verres de déchets nucléaires sont les tektites (Barkatt *et al.*, 1986), les verres rhyolitiques (Malow and Ewing, 1979; Dickin, 1981) et surtout les verres basaltiques (Lutze *et al.*, 1987 ; Petit, 1991, Crovisier *et al.*, 1986 et 1987).

Les verres peuvent être classés en fonction de leur teneur en silice.

Les verres de tektites et de rhyolites contiennent généralement de 70 à 75 % SiO₂, les verres basaltiques de 45 à 50 %. La principale différence entre les verres nucléaires et les verres basaltiques est liée à la plus forte teneur en alcalins et surtout à la présence d'oxyde de bore qui est inexistant dans les verres naturels. Dans une certaine mesure B₂O₃ a été considéré comme un équivalent à Al₂O₃ présent dans les verres naturels. Ces deux éléments sont des constituants du réseau et aident à stabiliser la structure du verre. De plus, on a considéré leur comportement chimique comme relativement analogue (Lutze *et al.*, 1987).

Type de verre	Basaltique	Rhyolitique	Tektite	Rhyolitique	Basaltique	Verre nucléaire R7T7
référence	Crovisier <i>et al.</i> (1992)	Magonthier <i>et al.</i> (1992)	Lutze <i>et al.</i> (1987)	Lutze <i>et al.</i> (1987)	Lutze <i>et al.</i> (1987)	Michaux <i>et al.</i> (1992)
SiO ₂	48,9	75,3	71,2	73,1	50,3	45,5
TiO ₂	2,54	0,4	0,8	0,2		
Al ₂ O ₃	13,9	11,9	12,5	11,9	17,3	4,9
FeO	13,0	3,1	5,3 (Fe+Mn)	2,6 (Fe+Mn)	11,0 (Fe+Mn)	6,5
MnO	0,2					
MgO	6,3		2,9	1,0	3,9	
CaO	10,8	1,7	3,1	2,6	2,8	4,0
Na ₂ O	2,7	4,1	1,5	3,5	4,9	9,8
K ₂ O	0,4	2,6	1,9	4,5	1,9	
P ₂ O ₅	0,3					
B ₂ O ₃ + LiO ₂ + Cs ₂ O	- - -					17,4
Total	99,1	99,1	99,2	99,4	92,1	88,1

Tabl. 7.2 - Composition chimique de différents verres naturels et nucléaires.

• Les tektites et les verres rhyolitiques

Les tektites se présentent sous la forme de fragments arrondis de 1 mm à quelques dizaines de centimètres. Ils apparaissent comme des objets isolés sur des aires d'environ 10 000 km². Leur âge varie de 100 000 ans à 35 Ma. Ces objets présentent généralement des cortex d'hydratation et de dévitrification. La durabilité de ces verres est attribuée à la forte teneur en silice et alumine et à la faible proportion d'alcalins (< 4%).

Les verres rhyolitiques montrent une stabilité inférieure du fait d'une concentration en alcalins plus élevée et présentent généralement des couches hydratées et dévitrifiées (Zielinski *et al.*, 1977).

- **Les verres basaltiques**

L'analogie entre les verres basaltiques et les verres borosilicatés de déchets nucléaires a été établie pour la première fois par R.C. Ewing (1979). L'analogie a été basée sur des compositions proches et des vitesses d'altérations expérimentales très similaires (Friedman et Trembour, 1978).

C.C. Allen (1983) a été le premier à prêter attention à la similarité des produits d'altération entre les verres borosilicatés et les verres basaltiques. Les produits d'altération des verres (palagonites) se forment dans différents environnements géologiques

- dans les rides médio-océaniques lorsque le verre des pillows basaltiques réagit avec l'eau de mer à 4°C ;
- dans les environnements sub-glaciaires où le verre est altéré par la fonte de la glace à 0°C (Jercinovic et Ewing, 1987 ; Grambov *et al.*, 1986) ;
- par altération hydrothermale dans des systèmes géothermiques (Jercinovic et Ewing, 1987).

7.2.2. Etudes phénoménologiques

a) Mécanismes d'altération

Les stades précoces de l'altération des verres ont été étudiées en détail par le biais d'expériences de corrosion (Petit, 1991 ; Magonthier *et al.*, 1992). Les évolutions à plus long terme, et notamment les transformations des phases amorphes ont été étudiées sur des altérations en conditions naturelles tantôt au fond des océans (Zhou *et al.*, 1987 ; Petit *et al.*, 1990a), tantôt en conditions sub-glaciaires (Crovisier *et al.*, 1992 ; Magonthier *et al.*, 1992).

L'altération d'un verre peut se décrire par un stade précoce constitué d'une couche hydratée au sein du verre recouverte par une phase amorphe (palagonite s.s.). Le stade avancé de l'altération, se marque par le développement de phases cristallines aux dépens de la palagonite (fig. 7.10).

- **Stades précoces de l'altération**

J.C. Petit *et al.* (1990a) a montré par RNRA que le stade précoce de l'altération du verre se marque par une hydratation sur une couche de quelques microns, contrebalancée par une libération de Na (fig. 7.11). Lorsque les solutions de lessivage correspondent à des saumures, le processus d'hydratation et de lessivage des alcalins est apparemment ralenti. Les premiers stades de l'altération du verre s'accompagnent également d'une diminution de la concentration en SiO₂ et d'une accumulation relative d'éléments lourds (Fe et terres rares notamment).

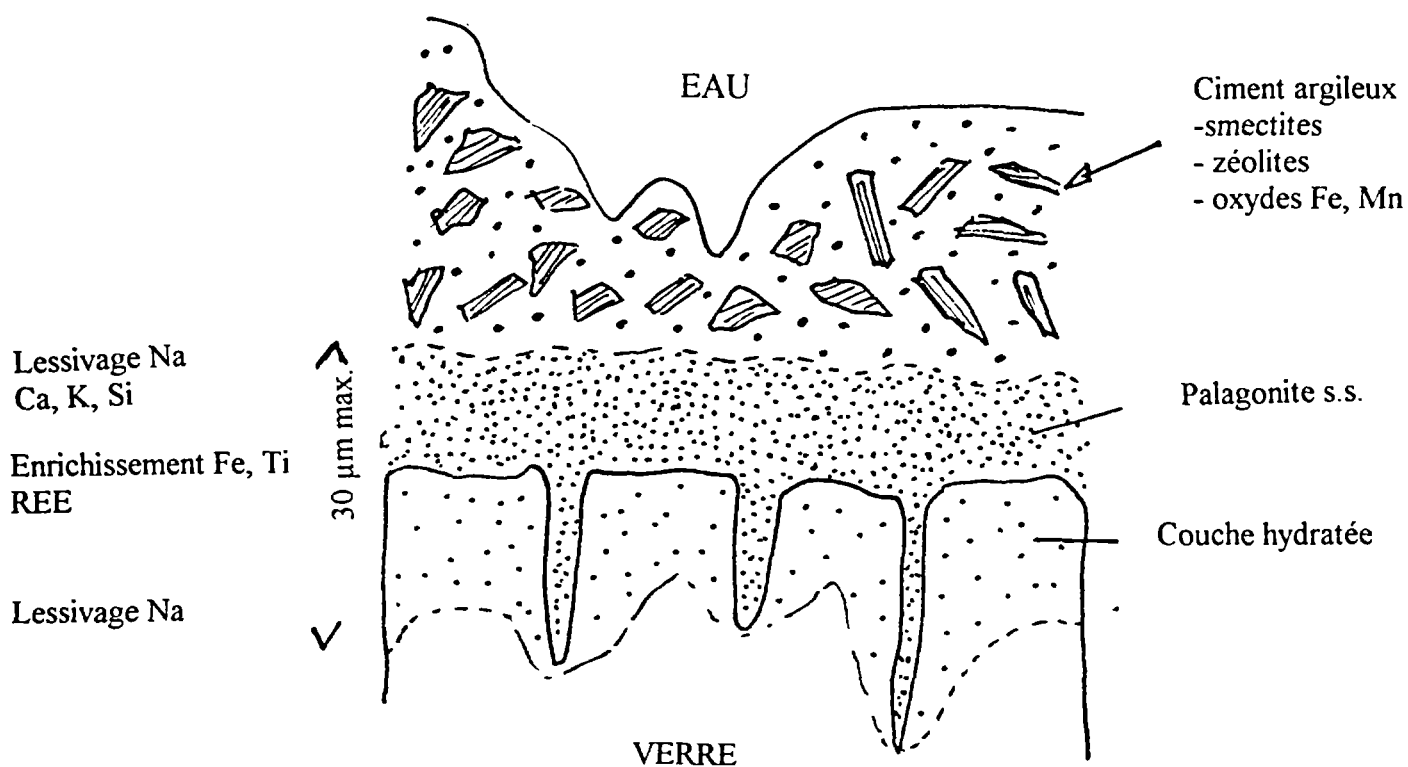


Fig. 7.10 - Schéma du système d'altération d'un verre.

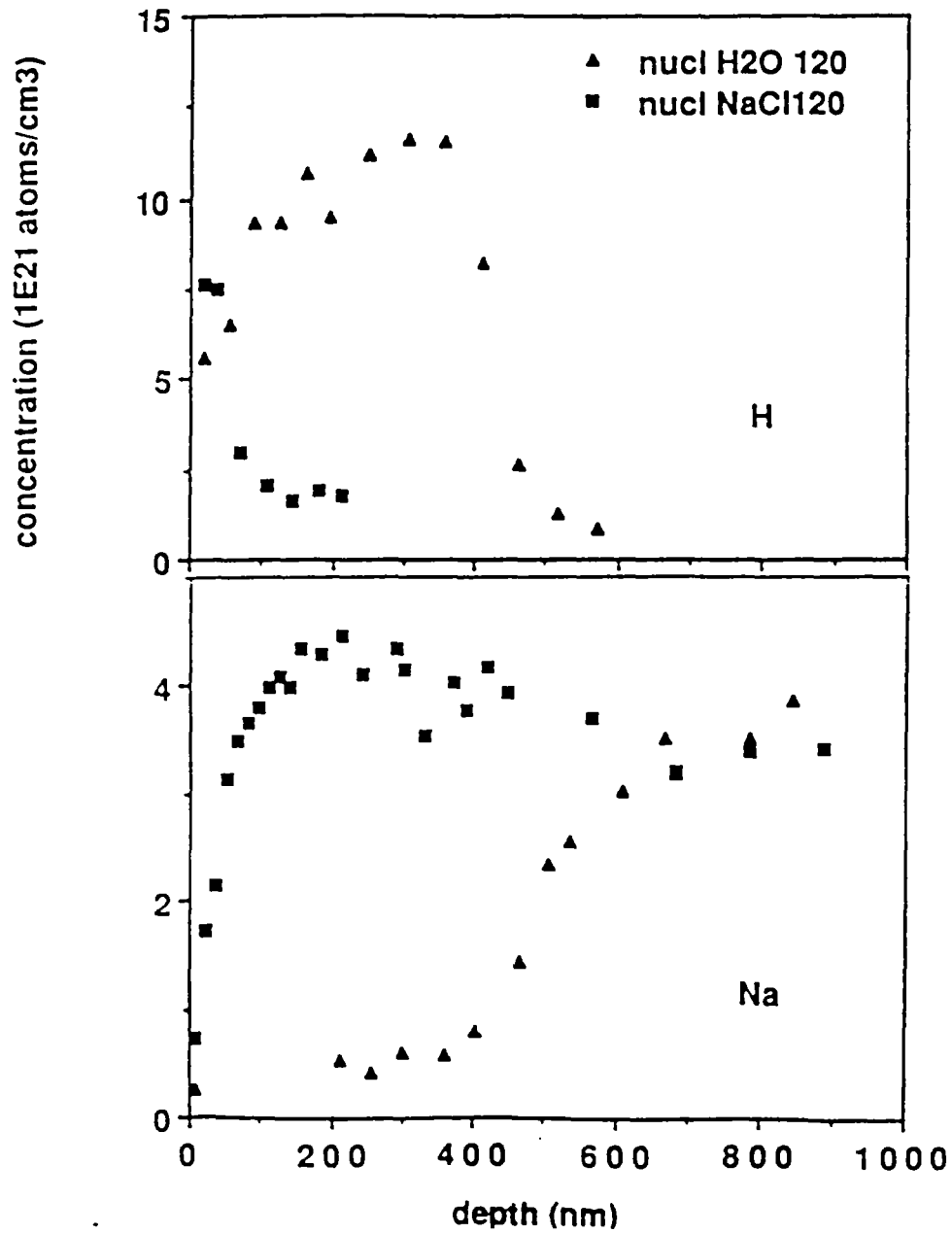


Fig. 7.11 - Profils des concentrations en H et Na obtenus par RNRA sur le verre nucléaire R7T7 lessivé 13 h à 120°C (extrait de Petit *et al.*, 1990a).

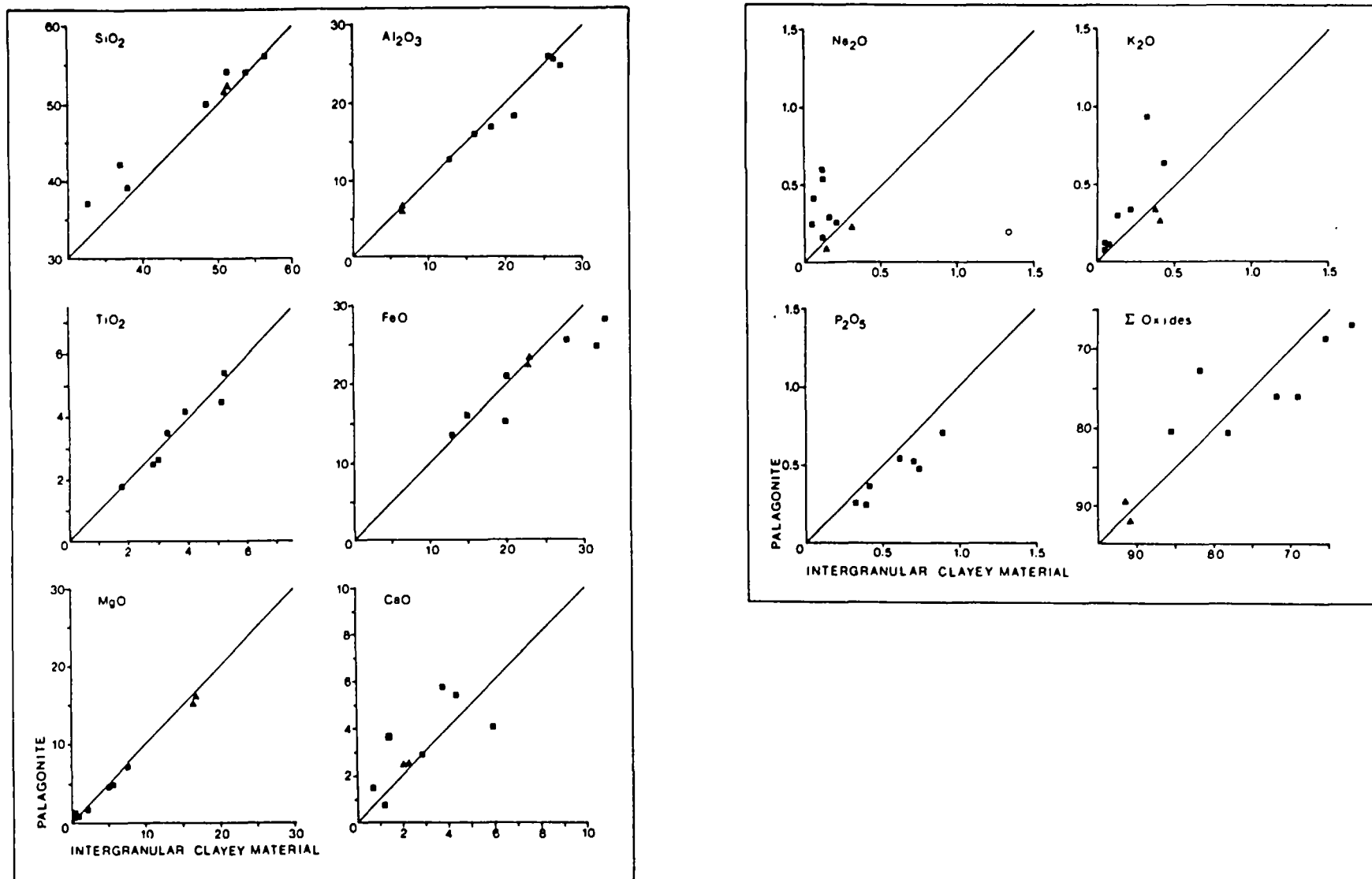


Fig. 7.12 - Comparaison entre les compositions chimiques de la croûte de palagonite et du ciment argileux intergranulaire (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).

La phase précoce de corrosion du verre correspond à un échange d'ions H^+ avec des éléments modifiant le réseau silicaté (Na, Li, Cs). D'autres mécanismes d'altérations sont également évoqués, comme l'hydrolyse, la repolymérisation et la diffusion de molécules d'eau au sein du verre.

• **Stades avancés de l'altération**

L'altération naturelle des verres en milieu océanique ou sub-glaciaire se traduit par le développement d'une croûte microscopique de palagonite autour des plages de verres (Noack, 1979 ; Crovisier, 1989). Dans la porosité, entre les plages de verre altéré, se développe un ciment de cristaux sub-microscopiques associés à la phase amorphe résiduelle. Les épaisseurs de palagonite dans le cas d'altérations naturelles excèdent rarement 30 μm (Crovisier *et al.*, 1992).

Comportement géochimique

Les analyses à la microsonde électronique de verres basaltiques naturellement hydratés correspondant à une phase palagonitique montrent en général un lessivage en Si, Mg et Ca par rapport au verre initial. Fe et Ti sont enrichis et Al reste constant.

Dans le cas d'altération météorique, le lessivage d'éléments du verre se fait dans l'ordre suivant : Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Fe et Ti comme l'ont montré M.J. Jercinovic et R.C. Ewing (1987). Les altérations océaniques en revanche montrent une conservation partielle de Na et K au sein des phases hydratées.

J.L. Crovisier *et al.* (1992) ont montré que dans le cas d'altérations en milieu sub-glaciaire, l'étape de transformation de la palagonite en ciment argileux se fait à chimisme constant (fig. 7.12). Le processus de lessivage des éléments mobiles se déroule essentiellement lors de la phase d'hydratation du verre et surtout précipitation de la palagonite. S.R. Gislason et H. Eugster (1987) par expérimentation et J.L. Crovisier (1989) par analyse des altérations naturelles concluent donc à une dissolution congruente du verre, puis à une formation de la palagonite par dislocation totale des structures du verre et par précipitation d'espèces minérales ayant atteint leur limite de solubilité

Minéralogie des phases néoformées

Les phases cristallines correspondent généralement à des argiles ou des zéolites qui se forment soit par remplacement au sein de la couche amorphe de la palagonite, soit par reprécipitation sur la surface altérée du verre (Lutze, 1988). La nature de ces phases résultent non seulement de la composition originelle du verre, mais aussi de la composition et du temps de contact de la solution d'altération.

Les argiles sont les minéraux néoformés les plus courants et apparaissent tantôt sous la forme d'une phase de remplacement, tantôt comme ciment entre les grains de verre altéré.

LES ARGILES

Les smectites-Fe sont relativement courantes et notamment sous la forme de saponite (Crovisier 1989). Dans le cas d'altérations sub-glaciaires, le ciment argileux intergranulaire est composé d'un mélange de particules cristallisées et amorphes aux populations de chimisme hétérogène. Les particules cristallisées identifiées appartiendraient à des glauconites, nontronites, céladonites (argiles à Ca et Mg et Na) associés à des gels amorphes de Fe, Ti et Al.

LES ZEOLITES

Les zéolites sont observées dans les cas d'altération météorique et océanique sur des verres basaltiques. La zéolite se présente systématiquement au-dessus d'un cortex de palagonite et apparaît comme un stade évolué de l'altération. Sur les verres d'Islande, les zéolites ne sont abondantes que sur les échantillons altérés par l'eau de mer ; les altérations météoriques d'âge supérieur à 0,7 Ma et les échantillons altérés à haute température .

La chabazite $[\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ est la zéolite la plus commune (Jercinovic et Ewing, 1987 ; Crovisier *et al.*, 1992). D'autres zéolites ont également été identifiées dans le cadre d'altérations expérimentales comme l'analcime $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$; la phillipsite $[\text{K,Na,C}]_{1-2}(\text{Si,Al})_8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; la thomsonite $[\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$; la tobermorite $[\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et la gyrolite $[\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (Jacobson and Moore, 1986).

Comme pour les palagonites, les zéolites sont plus alcalines dans l'eau de mer que celles formées par de l'eau douce. Les zéolites se forment dans des conditions de faibles vitesses d'écoulement et lorsque l'altération du verre est bien développée. Elles constituent ainsi un indicateur de milieu et d'avancement de la réaction (Grambow *et al.*, 1986).

• Altérations continentales des verres basaltiques

Il existe peu d'études portant sur l'altération continentale des verres et notamment en zone non saturée, c'est-à-dire dans les sols. Il semblerait que sous climat équatorial, où les processus d'érosion chimique sont prédominants, il n'y ait pas formation de palagonite, au sens minéralogique du terme. Les altérations continentales se caractérisent en général par un fort drainage et des eaux de percolation sont fortement diluées. Les observations de G. Sifferman et G. Millot (1968) et P. Singer (1974) tendent à montrer qu'il n'y a pas développement de phase amorphe secondaire mais néoformation de gibbsite $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, halloysite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ou kaolinite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. D'après J.L. Crovisier *et al.* (1992) le développement de la palagonite est lié à un environnement confiné favorable à la précipitation de minéraux du type montmorillonite.

P. Quantin (1989) a étudié des profils d'altération sur des cendres basaltiques datées en milieu tropical de moins de 500 ans à plus de 10 000 ans. D'un point de vue géochimique, les résultats montrent des comportements analogues aux altérations marines ou sub-glaciaires, la totalité de Ca, Na et K est lessivée, 5-10 % du stock de Mg sont préservés dans le sol et 60-70 % de la silice sont remobilisés. Al, Fe et Ti sont totalement préservés. Sur les cendres récentes (< 500 ans), les premières phases à précipiter sont l'opale $[\text{SiO}_2 \text{ amorphe}]$, l'hisingérite [ferrisilicate amorphe], allophane [aluminosilicate amorphe] et la ferrihydrite $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Sur les cendres plus âgées (1500-2000 ans), la ferrihydrite se transforme en

composés mieux cristallisés de type hématite [Fe_2O_3] ou goéthite [FeOOH]. L'allophane se transforme en halloysite, puis en kaolinite. Le fer et magnésium présents dans l'allophane se transforment en argile du type beidellite (smectite).

b) Vitesses d'altération

• Estimation des vitesses d'altération

Les verres sont des phases métastables dans les conditions de surface, leur transformation en produits d'altération stables est le résultat d'un processus de corrosion du verre qui est relativement lent. Des approches naturalistes et expérimentales ont été menées pour déterminer les vitesses de corrosion des verres.

Il y a eu de nombreuses tentatives pour établir une corrélation entre la durée de l'altération des verres basaltiques et l'épaisseur du cortex altérée (Juteau *et al.*, 1979 ; Friedman et Trembour, 1978 ; Grambov *et al.*, 1985). La difficulté majeure pour l'estimation de la vitesse d'altération dépend de la possibilité de datation du verre, mais aussi de la durée du contact eau-verre. La corrosion peut effectivement être stoppée par la néoformation de minéraux secondaires qui vont "blinder" le verre et éviter ainsi tout contact avec l'eau (Lutze *et al.*, 1987).

B. Grambov *et al.* (1986) ont mené une étude comparative sur les vitesses de corrosion des verres naturels. Les vitesses d'altération du verre se rangeraient dans deux catégories :

- 3-20 $\mu\text{m}/1000$ ans au fond des océans où la concentration en silice dans l'eau varie entre 0,4 à 4 mg/l ;
- 0,1 $\mu\text{m}/1000$ ans dans les verres recouverts par des sédiments où la silice est à saturation vis-à-vis du quartz (fig. 7.13).

Ces valeurs sont analogues à celles mesurées par J.L. Crovisier *et al.* (1992) sur des épaisseurs de cortex de palagonite (0,15 $\mu\text{m}/1000$ ans). Dans un système ouvert, le développement de la croûte palagonitique aurait une vitesse de 3 à 30 $\mu\text{m}/1000$ ans au stade initial, puis se stabiliserait à une vitesse de 0,1 $\mu\text{m}/1000$ ans (Grambov *et al.*, 1985).

Sur des tektites, les vitesses d'altérations mesurées d'après l'épaisseur du cortex de palagonite par A Barkatt *et al.* (1986) sont de 2,6 $\mu\text{m}/1000$ ans à 23°C.

D'un point de vue expérimental, J.C. Petit *et al.* (1990b) ont tenté de mesurer des vitesses de corrosion par des tests de lessivage de poudre de verre en appliquant différentes solutions de lessivage et différentes températures. La vitesse de corrosion du verre a été mesurée par Spectrométrie d'Effet Rutherford (RBS) en analysant la concentration en ions H^+ à différentes épaisseurs du verre. Les vitesses sont estimées entre 10 nm/h pour 4 h au début de la corrosion, puis se stabilisent à 0,1 nm/h pour 36 j, soit environ 1 $\mu\text{m}/\text{an}$.

• Influence des éléments étrangers sur l'altération du verre

Il existe peu d'études sur les interactions verres - éléments extérieurs. Toutefois, N. Godon (1988) a montré que les vitesses de corrosion du verre sont deux à trois fois plus élevées lorsque le verre est au contact d'une phase argileuse de type illite ou interstratifiée

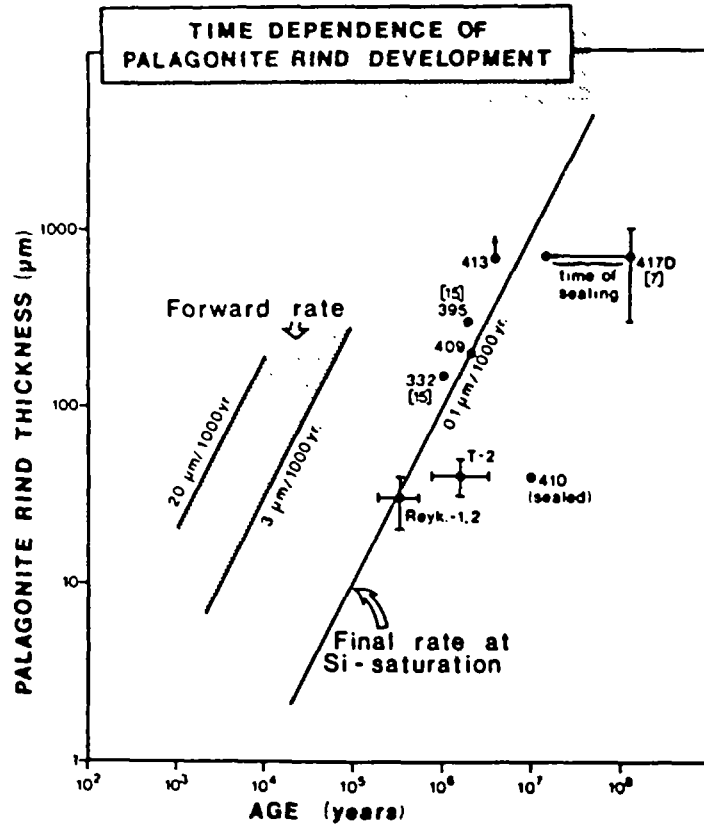


Fig. 7.13 - Graphique log-log des épaisseurs de cortex palagonitique en fonction de l'âge de l'altération. "Forward rate" correspond au taux de réaction lorsque le verre est en contact avec l'eau initiale (faible concentration en silice). "Final rate" correspond à la vitesse de réaction lorsque la solution est concentrée en silice (extrait de Lutze et Grambov, 1987).

beidellite-kaolinite. En revanche, en présence de bentonite sodique, la vitesse de corrosion du verre est similaire à celle d'un verre en contexte isolé. L'accélération de la corrosion du verre au contact de certaines argiles suggère un mécanisme de "pompage" de certains éléments et notamment de Si et Na par les argiles qui déstabiliserait ainsi le verre.

J.C. Dran *et al.* (1992) ont étudié l'influence des acides humiques sur la corrosion d'un verre borosilicaté. Il semble que la présence de faibles concentrations en acides humiques dans les solutions d'altérations peut favoriser considérablement la corrosion des verres et complexer certains éléments. Les solutions chargées en acides humiques empêchent la formation de gels d'hydroxydes à la surface du verre ce qui a pour effet de maintenir un taux de corrosion élevé.

7.2.3. Etudes thermodynamiques

a) Validation des codes de calculs

Parallèlement aux études comparatives de minéralogie, pétrographie et géochimie menées sur les verres naturels et nucléaires, la notion d'analogues naturels a également été appliquée aux codes de calculs thermodynamiques pour valider les modèles thermodynamiques d'altération des verres. Plusieurs codes de calculs connus (EQ3/6, PHREEQUE, DISSOL) ont été utilisés pour modéliser l'évolution du système verre-solution en fonction de différents paramètres. Ces codes de calculs sont basés sur les hypothèses suivantes :

- la dissolution du verre est supposée stoechiométrique ;
- on postule que l'équilibre est réversible, global et instantané au sein du système ;
- les phases secondaires (amorphes et/ou cristallines) se forment lorsque leurs limites de solubilité sont atteintes.

Les modélisations thermodynamiques menées notamment par J.L. Crovisier *et al.* (1986, 1992) sur des verres basaltiques, M.C. Magonthier *et al.* (1992) sur des verres rhyolitiques et L. Michaux *et al.* (1992) sur un verre nucléaire (R7T7) montrent des résultats cohérents avec les observations et les expérimentations. Bien que la modélisation thermodynamique de telles altérations impose des limites très contraignantes, notamment sur les rapports solides/liquide, de tels résultats valident les modèles thermodynamiques et leur postulats de base (Petit, 1991).

J.L. Crovisier *et al.* (1986) à l'aide du code de calcul DISSOL ont procédé à des altérations de verres basaltiques dans des conditions sous-marines (fig. 7.14). Dans le cas de l'altération d'un verre interagissant avec de l'eau de mer, la séquence des minéraux néoformés (goethite, hydrocalcite, saponite (smectite), et éventuellement phillipsite (zéolite)) a effectivement été décrite dans les expérimentations (goethite et hydrocalcite pour les stades précoces de l'altération). Les smectites et les zéolites qui correspondent à des stades avancés de l'altération sont observés sur les altérations naturelles anciennes ou dans le cadre d'expérimentations intégrant des procédures de vieillissement artificiel (Lutze *et al.*, 1985).

J.L. Crovisier *et al.* (1992) ont procédé à une modélisation de l'altération du verre en conditions sub-glaciaire. La séquence (fig. 7.15) des minéraux néoformés est alors (ferrihydrite, gibbsite, kaolinite, argile type TOT (ex : smectite), chabazite (zéolite)).

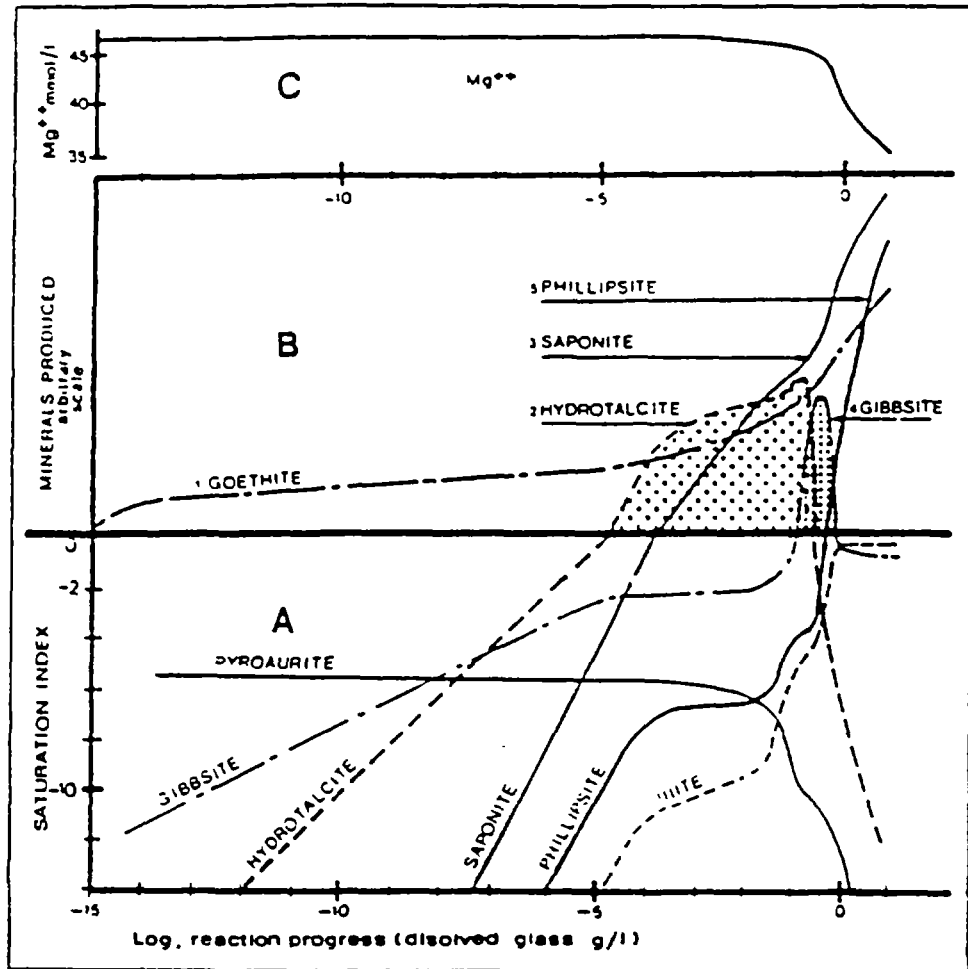
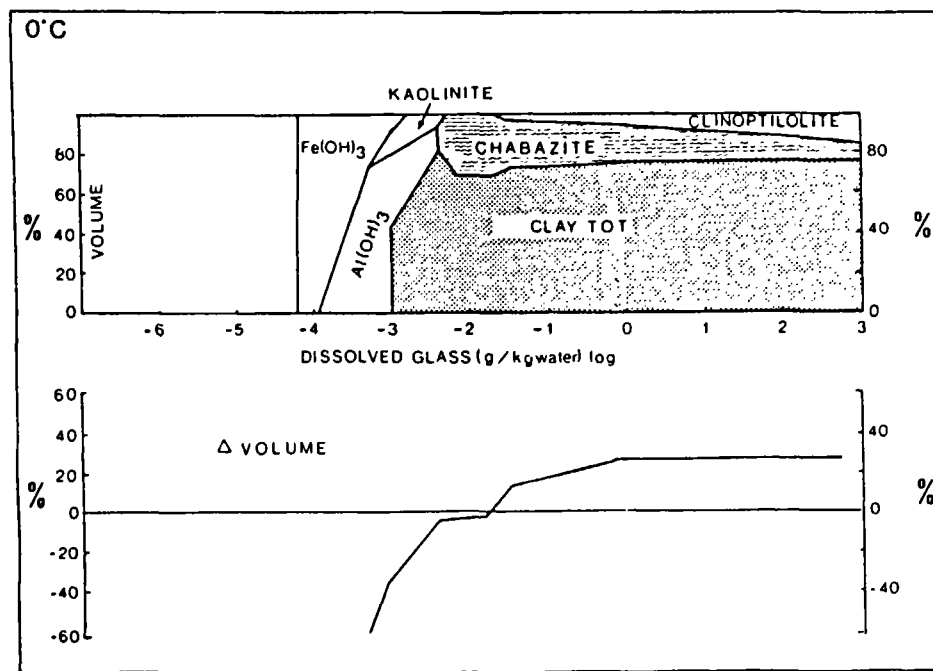
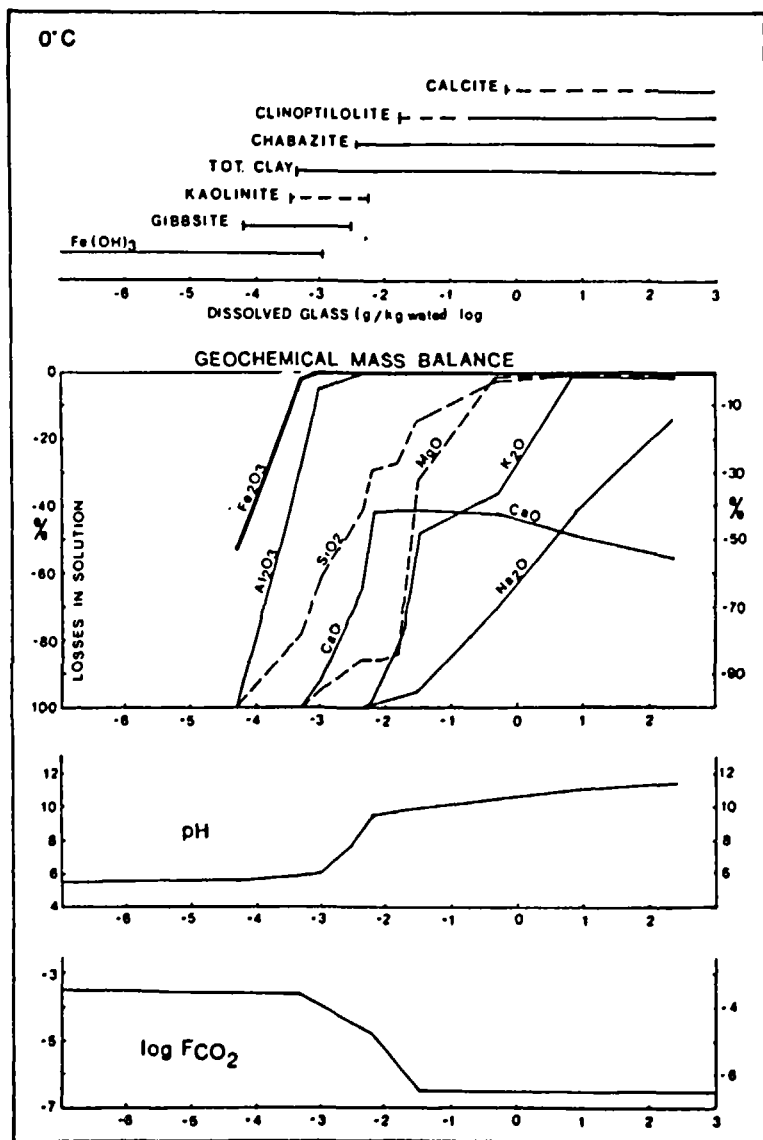


Fig. 7.14 - Modélisation thermodynamique par le code DISSOL de l'interaction verre basaltique/eau de mer à basse température (extrait de Crosier *et al.*, 1986).



b

a

Fig. 7.15 - Modélisation thermodynamique de l'altération d'un verre basaltique en conditions sub-glaciaire. a) Proportions relatives des phases minérales néoformées et variations du volume en fonction de l'avancement de la réaction. b) Bilan chimique des éléments lessivés par la solution. Evolution du pH et de pCOC₂ en fonction de l'avancement de la réaction (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).

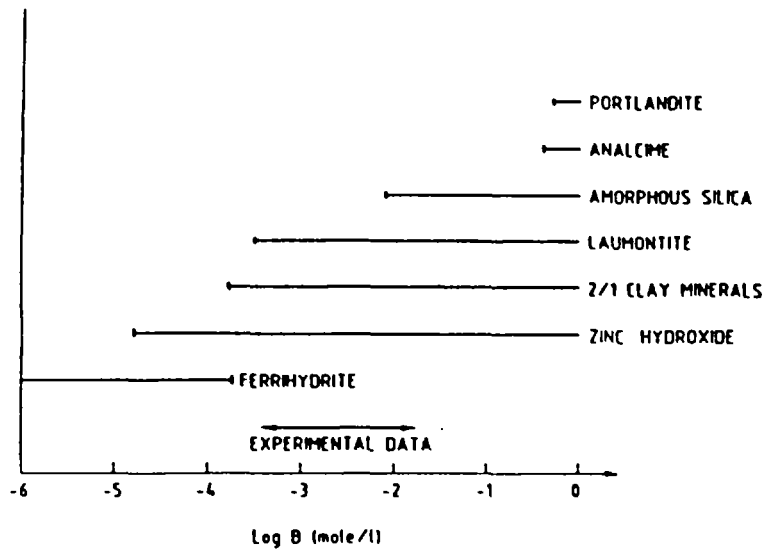


Fig. 7.16 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7 par le code DISSOL.

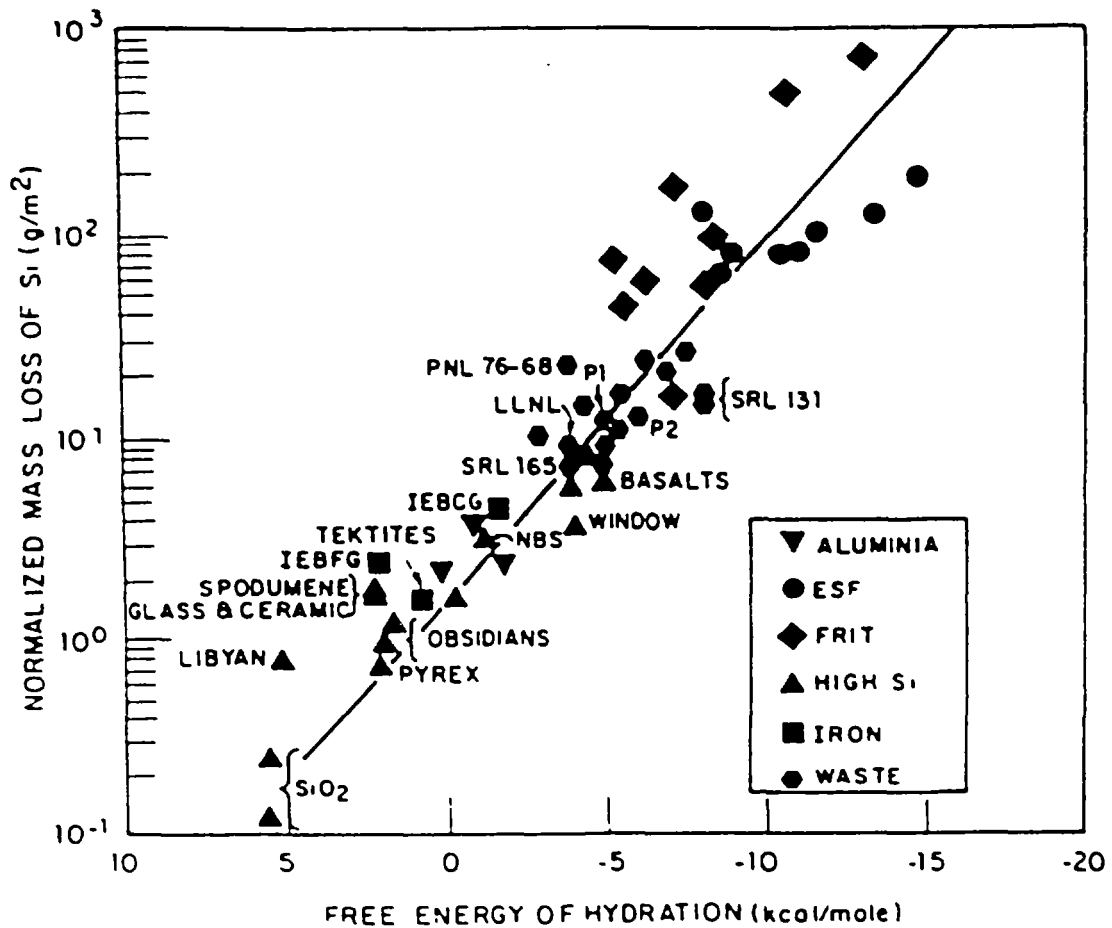


Fig. 7.17 - Taux de relargage de la silice pour différents verres naturels et industriels en fonction de leur énergie libre moyenne d'hydrolyse (extrait de Jantzen et Plodinec, 1984).

L. Michaux *et al.* (1992) ont simulé différentes conditions d'altération du verre nucléaire R7T7 à l'aide du code de calcul DISSOL. Bien que ce verre ait des concentrations en métaux (B, Li, Zn notamment) beaucoup plus élevées que dans la nature. La séquence de minéraux secondaire (ferrihydrite, argile TOT (smectite), laumonite, analcime), (fig. 7.16) est très proche de la séquence d'altération des verres naturels, à l'exception de la portlandite qui serait le terme ultime à précipiter dans ce cas de simulation.

b) Approche thermodynamique

L'approche thermodynamique a également été utilisée pour déterminer la stabilité d'un verre en fonction de sa composition par le potentiel de relargage d'un élément constituant comme Si ou un alcalin. A. Paul (1977) a relié le potentiel de stabilité d'un verre à un paramètre thermodynamique comme l'énergie libre d'hydrolyse. L'hydrolyse étant le mécanisme dominant dans l'altération des verres. L'originalité de cette approche consiste à considérer le verre comme une solution solide de composants unitaires (métasilicate de Ca, Silice, oxyde de fer, etc.) dont les énergies libres d'hydrolyses sont connues. L'énergie libre moyenne du verre est ainsi déterminée par la moyenne pondérée des énergies libres des différents constituants. C. Jantzen et M.J. Plodinec (1984) ont appliqué cette méthode à différents types de verres naturels et artificiels (fig. 7.17). Cette approche offre la possibilité de classer les verres de différentes compositions en référence à un paramètre commun qui peut être aisément estimé. La durabilité d'un verre peut alors être estimée par rapport à des verres dont les vitesses d'altération sont connues et quantifiées.

7.2.4. Comportement des métaux au cours de l'altération

Il existe peu de références traitant du comportement des métaux en trace, et notamment des métaux lourds, au cours de l'altération des verres. L. Michaux *et al.* (1992) ont étudié le comportement du Zn au cours de l'altération du verre nucléaire R7T7 (ZnO = 2.5 %) par une eau météorique à l'aide de simulations thermodynamiques et d'expérimentations.

Les modélisations montrent qu'après une phase de dissolution, les quantités de Zn remobilisé atteignent rapidement un palier, du fait d'une mise à l'équilibre avec un hydroxyde $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ ou l'hydrozincite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ lorsque la $p\text{CO}_2$ de la solution est respectivement fixe ou variable (fig. 7.18).

Les expérimentations d'altération indiquent un comportement de Zn étroitement dépendant du rapport SA/V (surface exposée / volume liquide). Contrairement aux autres éléments majeurs, le comportement de Zn ne montre pas de bonne concordance entre les expérimentations et la modélisation thermodynamique. On observe un effet de sursaturation en Zn dans la solution par rapport aux concentrations calculées par la modélisation. Cet effet de sursaturation est attribué à la formation de colloïdes au sein de la solution.

G. Berger (1992) a étudié le comportement de certains éléments traces (Rb, Cs, Co, Sr, U, Th et lanthanides) analogues aux radionucléides faces à certaines phases néoformées par l'altération sous-marine des verres comme des smectites, une zéolite sodique et une chlorite. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas reprécipitation de phases minérales spécifiques à ces éléments traces, mais qu'il y a piégeage par les phases néoformées et notamment les smectites et les zéolites. La capacité de piégeage des éléments traces sur les

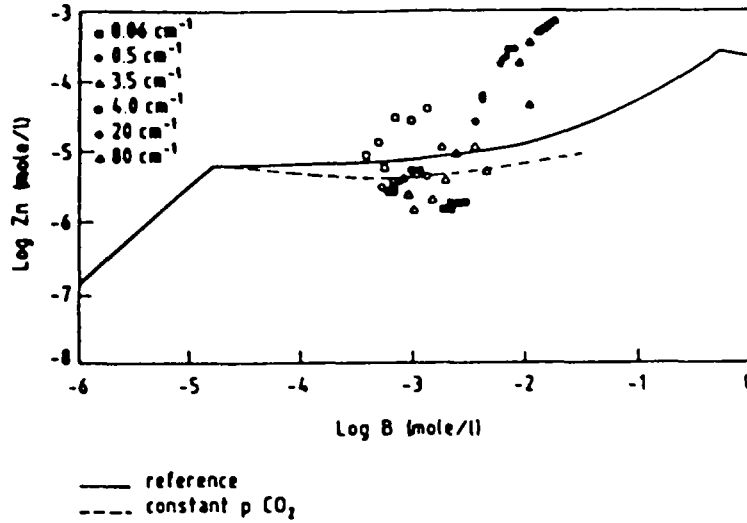


Fig. 7.18 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7. Evolution des concentrations en Zn dans la solution de lessivage (courbe = modélisation thermodynamique ; points = résultats expérimentaux), (extrait de Michaux *et al.*, 1992).

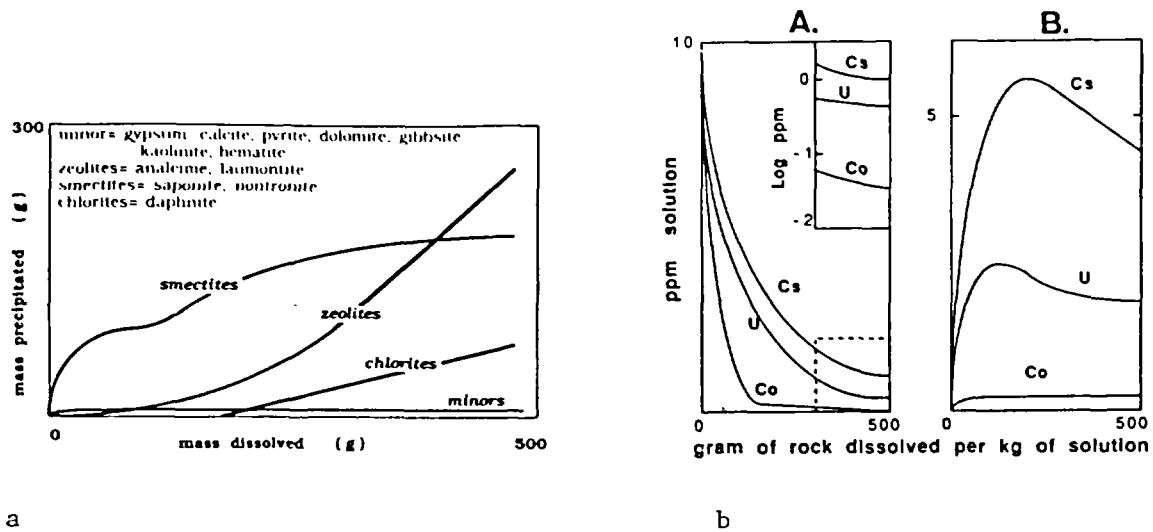


Fig. 7.19 - a) Simulation thermodynamique de l'altération d'un basalte par de l'eau de mer à l'aide du code EQ 3/6. Proportion de minéraux précipités en fonction de l'avancement de la dissolution du verre.
 b) Evolution de la concentration en éléments traces (Co, U, Cs), (A) Eléments fournis par la solution avec une concentration initiale dans la solution = 10 ppm. (B) Eléments fournis par le verre avec une concentration initiale de 100 ppm.

phases néoformées dépend essentiellement du coefficient de partage (D) et du rapport liquide/solide. Pour des faibles coefficients de partage, l'incorporation des éléments traces est contrôlée par le coefficient de partage (Sr, Rb, Cs), (fig. 7.19.).

Cependant, lorsque plusieurs éléments traces sont en compétition pour un même site, les quantités piégées ne sont plus régies par le coefficient D. Lorsque les coefficients de partage et les concentrations en éléments sont élevés, la quantité d'éléments traces incorporée dans les minéraux secondaires est déterminée par le nombre de sites cristallographiques disponibles (lantanides dans les smectites et les zéolites).

Les expérimentations de G. Berger (1992) montrent que l'adsorption est le processus dominant à court terme dans le mécanisme de piégeage des éléments traces. Toutefois, il s'agit d'un processus réversible et les éléments piégés sont tous en position échangeable à l'exception du cobalt qui reste intégré dans la structure des smectites.

7.2.5. Conclusion

L'étude bibliographique ci-dessus montre que dans le cas des phases vitreuses, l'utilisation de verres naturels en tant qu'analogues des verres industriels est possible.

L'analogie est particulièrement vérifiée sur les mécanismes d'altération. De même les phases minérales néoformées sont similaires pour les verres naturels et industriels.

En revanche, les aspects cinétiques d'altération sont peu comparables entre les altérations naturelles de l'ordre du million d'années et les expérimentations en laboratoire qui n'appréhendent généralement que les phases précoces de l'altération.

Les études d'analogies avec les verres nucléaires ont essentiellement porté sur les verres basaltiques. Ces résultats scientifiques sont donc peu transposables à d'autres phases vitreuses industrielles (REFIOM, cendres volantes...) du fait notamment de la différence de composition chimique, de conditions de stockage et d'altération.

7.3. ANALOGIES POSSIBLES AVEC LES ECHANTILLONS RECORD 10 ET 8

D'après les premières investigations menées sur les échantillons 10 et 8 présentés plus haut, les phases vitreuses observées sur ces deux échantillons peuvent présenter certaines analogies avec des verres naturels.

7.3.1. RECORD 10 (cendres volantes EDF)

La phase vitreuse montre un chimisme qui peut montrer certaines analogies avec un verre basaltique (même niveau de concentration en SiO₂). Toutefois, les proportions globales en alcalins et alcalino-terreux sont sensiblement plus faibles par rapport à un verre naturel. Les verres phonolitiques peuvent toutefois présenter certaines similitudes si l'on fait abstraction du comportement des alcalins (K, Na).

7.3.2. RECORD 8 (REFIOM EDF)

Il est difficile d'après l'analyse globale de l'échantillon d'estimer la composition de la phase vitreuse compte tenu de la variété des cristaux inclus dans cette phase. On peut toutefois supposer qu'il s'agit d'une phase vitreuse à faible contenu en silice, mais fortement chargée en CaO. Ce type de composition se rapproche des roches hyper-alkalines du type leucitite à basanites (cf. tab. 7.3).

Exemples d'occurrences :

- région de Rome (Leucitite de Roccamonfina), Gianetti (1979) ;
- région de Rome (Leucitite de Vulsini), Varekamp et Kalamarides (1989) ;
- îles du Cap Vert (Maio), Furnes et Stillman (1987).

Type de verre	RECORD 10	RECORD 8	Phonolite	Leucitite	Leucitite	Lamprophyre
référence	Piantone <i>et al.</i> (1994)	Piantone <i>et al.</i> (1994)		Gianetti (1979)	Varekamp et Kalamarides (1989)	Furnes et Stillman (1987)
SiO ₂	53,5	30,2	55	47,8	48,4	40,6
TiO ₂	1,3	2,05		0,9	0,9	3,8
Al ₂ O ₃	26,9	17,9	23	15,6	18,2	12,9
Fe ₂ O ₃	4,5	2,55	2	9,5	9,2	10,9
MnO	0,04	0,1		0,16	0,2	0,18
MgO	0,62	3,5	0,2	8,5	4,55	5,9
CaO	0,95	32,1	0,5	11,9	9,8	11,6
Na ₂ O	0,21	2,4	10	1,9	2,2	1,0
K ₂ O	2,1	0,42	7	1,5	5,4	3,3
P ₂ O ₅	0,3	1,75		0,4	0,5	1,0

Tabl. 7.3 - Composition chimique des échantillons RECORD 10 et 8 et des roches volcaniques présentant des similitudes de compositions chimiques.

7.4. PROPOSITION D'ORIENTATION DES RECHERCHES

Les leucitites de la région de Rome sont des laves récentes (Pliocène) avec une importante phase vitreuse (Gianetti, 1979). Ces formations présentent l'avantage d'être exposées à l'affleurement et donc à l'altération météorique depuis au moins quelques centaines de milliers d'années, sous un climat tempéré. Ces conditions d'altération sont analogues à des conditions de stockage ou d'utilisation de déchets industriels.

Il apparaît donc intéressant d'étudier la nature des phases minéralogiques produites par l'altération des verres de leucitites, et aussi de mener des expériences comparatives en laboratoire sur le comportement des phases vitreuses des déchets 8 et 10 et d'une leucitite.

7.5. REFERENCES

- Allen C.C. (1983) - Stability and alteration of naturally occurring low-silica glasses : implications for the long term stability of waste form glass. *Mater Res Soc Symp Proc*, 5, pp. 37-44.
- Barkatt A., Gibson B.C., Macedo P.B. Monrose, C.J. Sousanpour, W. Barkatt, A.A. Boromand, M.A. Rogers, V., Penafiel M. (1986) - Mechanisms of defense waste glass dissolution. *Nucl Tech*, 73, 140-164.
- Berger, G. (1992) - Distribution of trace elements between clays and zeolites and aqueous solutions similar to sea water. *Appl Geochem*, suppl. issue, 1, pp. 193-203.
- Côme B., Lallemand-Barrès A. (1994) - Utilisation des analogues naturels dans les études liées au stockage souterrain des déchets. Synthèse bibliographique. Rapport BRGM, N 1194, p. 29.
- Crovisier, J.L. (1989) - Dissolution des verres basaltiques dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation. Thèse Univ Louis Pasteur, Strasbourg,
- Crovisier J.L., Fritz B., Grambov B., Eberhardt J.P. (1986) - Dissolution of basaltic glass in seawater : experiments and thermodynamic modelling. *Mater Res Soc Symp Proc*, 50, pp. 273-280.
- Crovisier J.L., Honnorez J., Eberhardt J.P. (1987) - Dissolution of basaltic glass in sea water : mechanism and rate. *Geochim Cosmochim Acta*, 51, pp. 2977-2990.
- Crovisier J.L., Honnorez J., Fritz B., Petit J.C. (1992) - Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland : laboratory study and modelling. *Appl Geochem*, suppl. issue, 1, p. 55-81.
- Dickin A.P. (1981) - Hydrothermal leaching of rhyolite glass in the environment has implications for nuclear waste disposal. *Nature*, 294, pp. 342-347.
- Dran J.C., Lombardi J., Magonthier M.C., Moulin V., Petit J.C., Trotignon L. (1992) - Leaching of borosilicate glasses by solutions containing humic acids : behaviour of metallic elements. *Radiochimica Acta*, 58/59, pp. 17-20.
- Ewing R.C. (1979) - Natural glasses : analogues for radioactive waste forms. *Mater Res Soc Symp Proc*, 84, pp. 67-83.
- Friedman I. Trembour F.W. (1978) - Obsidian : the dating stone. *Am. Sci.* 66, pp. 44-51.
- Furnes H. Stillman C.J. (1987) - The geochemistry and petrology of an alkaline lamprophyre sheet intrusion complex on Maio, Cape Verde Republic. *J. Geol. Soc.*, London, 44, pp. 227-241.
- Gianetti, B. (1979) - The geology of Roccamonfina caldera (Capanian Province, Italy). *Giornale di Geologia*, 18, 1, pp. 187-206.

Gislason S.R. Eugster H. (1987) - Meteoric water-basalt interactions. I : a laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, pp. 2827-2840.

Godon N. (1988) - Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre nucléaire R7T7. Thèse Univ. Orléans.

Grambov B. (1985) - JSS-A glass dissolution : mechanism, model and experiments. SKB Technical report, 87-02,

Grambov B., Jercinovic M.J., Ewing R.C. Byers C.D. (1985) - Weathered basalt glass : a natural analogue for the effects of reaction progress on nuclear waste glass alteration. In L.O. Werme (Ed.). *Scientific basis for nuclear waste management*. (pp. 263-272). Pittsburgh, Pennsylvania: Mat. Res. Soc. Proc. 26

Grambov B., Jercinovic M.J., Ewing R.C., Byers C.D. (1986) - Weathered basalt glass : a natural analogue for the effects of reaction progress on nuclear waste glass alteration. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 50, pp. 263-272.

Jacobson S.P. Moore J.G. (1986) - Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano, Iceland. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 97, pp. 648-659.

Jantzen C. Plodinec M.J. (1984) - Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability. *J. Non-Cryst. Solids*, 67, pp. 207-223.

Jercinovic M.J. Ewing R.C. (1987) - Basaltic glass from Iceland and the deep sea : natural analogues to borosilicate nuclear waste-form glass. *JSS Techn Rept*, SKB (ed), pp. 88-01,

Juteau T., Noack Y., Whitechurch H., Courtois C. (1979). - initial reports DSDP project, pp. 51-53.

Lutze W. (1988). *Silicate glasses*. In: E.W. Lutze R.C. Ewing (Eds.) - *Radioactive waste forms for the Future* (pp. 1-160). Publisher Noth-Holland.

Lutze W., Grambov B., Ewing R.C. Jercinovic, M.J. (1987) - The use of natural analogues in the long-term extrapolation of glass corrosion processes. In: B. Côme & N.A. Chapman (Eds.). *Natural analogues in radioactive waste disposal*. (pp. 142-152). London: Graham and Trotman Ltd.

Lutze W., Malow G., Ewing R.C., Jercinovic M.J., Keil K. (1985) - Alteration basalt glasses : implication for modelling the long-term stability of nuclear waste glasses. *Nature*, 314, pp. 252-255.

Magonthier M.C., Petit J.C., Dran J.C. (1992) - Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses : behaviour of the Icelandic glass upon aqueous corrosion. *Appl. Geochem.*, suppl. Issue, 1, pp. 83-94.

Michaud L., Mouche E., Petit J.C., Fritz B. (1992) - Geochemical modelling of the long-term dissolution behaviour of the French nuclear glass R7T7. *Appl. Geochem.*, suppl. Issue, 1, pp. 41-54.

Noack Y. (1979) - Altération sous marine des verres volcaniques basiques. Essai sur la palagonitisation. These Doc. Spéc., Univ. Strasbourg.

Paul A. (1977) - Chemical durability of glasses : a thermodynamic approach. *J. Mater. Sci.*, 12, pp. 2246-2268.

Petit J.C. (1991) - Design and performance assessment of radioactive waste forms : what can we learn from natural analogues. In B. Côme & N.A. Chapman (Eds.). Fourth natural analogue working group meeting and Poços de Caldas project final workshop (pp. 31-72). CCE report, EUR 13014.

Petit J.C., Della-Mea G., Dran J.C., Magonthier M.C., Mando P.A., Paccagnella A. (1990) - (a) Hydrated layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, pp. 1941-1955.

Petit J.C., Magonthier M.C., Dran J.C., Della Mea G. (1990) - Long term dissolution rate of nuclear glasses in confined environments : does a residual affinity exist ? *J. Mater. Sci.*, 25, pp. 3048-3052.

Quantin P. (1989) - A comparative balance of the weathering of basaltic ashes under a humid or perhumid tropical climate in soils of the New Hebrides archipelago (Vanuatu), geochemical and mineralogical evolution. 9th Int Clay Conference, A I P E A , Strasbourg, France, August 1989, -313.(abstract).

Sifferman G., Millot G. (1968) - L'hallowysite des sols jeunes sur basaltes récents du Centre Cameroun. *Bull. Groupe français des argiles*, 20, pp. 25-38.

Singer A. (1974) - Mineralogy of palagonitic material from the Golan Heights. *Israel. Clays Clay Miner.*, 22, pp. 231-240.

Varekamp J.C. Kalamarides R.I. (1989) - Hybridization processes in leucite tephrites from Vulsini, Italy and the evolution on the Italian potassic suite. *J. Geophys. Res.*, 94, pp. 4603-4618.

Zielinski R.A., Lipman P.W., Millard H.T.J. (1977) - Minor-element abundances in obsidian, perlite and felsite calc-alkalic rhyolites. *Amer. Miner.*, 62, pp. 426-437.

Zhou Z.H., Fyfe W.S. Tazaki K. (1987) - Glass stability in the marine environment. In B. Côme, N.A. Chapman (Eds.). *Natural analogue in Radioactive Waste Disposal* Publisher Graham and Trotman.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

Braux C., Piantone P, Zeegers H., Bonnemaïson M. Prévot J.C. (1993) - Le Châtelet gold-bearing arsenopyrite deposit, Massif Central, France: mineralogy and geochemistry applied to prospecting. *Applied Geochemistry*, vol. 8, pp. 339-356.

Ikramuddin M., Asmeron Y., Nordstrom P., Kinart K., Martin W., Digby S., Elder D., Nijak W. Afemari A. (1983) - Thallium: potential guide to mineral deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 19, pp. 465-490.

Le Bas, Le Maître R., Streckeisen A., et Zanettin (1986) - A chemical classification of Volcanic Rocks Based on the total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, vol. 27, pp. 745-750.

Leistel J.M. (1993) - The massive sulphide deposits of South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria: Final Technical Report. Unpublished CEC report n°R05400101, 170 p.

Le Maître (1984) - A proposal by the IUGS subcommission on the systematics of igneous rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali (TAS) diagram. *Australian Journal of Earth Sciences*, vol. 31, pp. 243-255.

Möller P., Dieterle M., Dulski P., Germann K., Schneider H.J., Schutz (1983) - Geochemical proximity indicators of massive sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt and the East of Pontic Metallotect. *Mineralium Deposita*, vol. 18, pp. 387-398.

Ramdhor P. (1969) - *The ore minerals and their intergrowths*: Pergamon Press, 1169 p.

Stanley S.C. (1964) - Some elementary principles of polycrystalline microstructure. *Metallurgical Reviews*, vol. 9, pp. 1-48.

Vine J.O., Tourtelot E.B. (1970) - Geochemistry of black shale deposits - A summary Report. *Economic Geology*, vol. 65, pp. 253-272.

Winchell A.N. (1967) - *Elements of optical mineralogy, an introduction to microscopic petrography*, part II. John Wiley and Sons, New York, 551 p.

APPENDICE - METHODES ANALYTIQUES UTILISEES

ECHANTILLONNAGE - PRÉPARATION DES POUDRES

Tous les aliquotes analysés ont été faits, sur échantillon broyé (pour ceux qui le nécessitaient), par quartage jusqu'à obtention de la quantité nécessaire et suffisante pour l'analyse. Tous les échantillons ont été amenés à une granulométrie homogène de 60 μ avant d'être analysés.

ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Les analyses radiocristallographiques sont faites sur poudre non orientée au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1730 à anticathode au cobalt muni d'un monochromateur arrière au graphite. Les acquisitions des données sont faites au moyen d'un système informatique APD 1700 en ligne. La limite de détection d'une phase cristallisée se situe entre 1 et 4 % en fonction de l'intensité des raies du spectre du minéral considéré.

IMAGES ET ANALYSES SEMI-QUANTITATIVES AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE

Les images en électrons secondaires ou en électrons rétrodiffusés ont été faites à partir d'un M.E.B. (Microscope Electronique à Balayage) de type S250 Cambridge. Les analyses semi-quantitatives ont été faites au moyen d'un spectromètre E.D.S. (Energy Dispersive Spectrometer) TN 2000, Tracor Northern, à partir du rayonnement X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau électronique réglé à la haute tension de 25 keV et une intensité de 1.10^{-10} A en usage courant.

ANALYSES CHIMIQUES

Le Cl, sulfate, nitrate, cyanures totaux sont dosés par voie humide et colorimétrie, le carbone organique et le carbone total par combustion dans l'oxygène et dosage du CO₂ et le soufre total par combustion dans l'oxygène et dosage du SO₂.

Le Li, V, Cr, Cu, Zn, Y, Nb, Cd, Sn, La, Ce, Bi, Zr, Be, Co, As, Mo, Sb, W, B, Ni, Sr, Ag, Ba, Pb, sont dosés par ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry) après frittage avec du peroxyde de sodium et dilution dans de l'acide chlorhydrique.

Le F est analysé par électrode spécifique (potentiométrie) sur le jus d'attaque.

Co, Ni, Mo, Cr, Zn, Pb, Ba au-dessus des seuils analytique de l'ICP-ES par absorption atomique.

Les éléments majeurs (P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , TiO_2 , MnO) sont dosés par Fluorescence-X sur perle après fusion de l'échantillon au tétraborate de lithium. Le fer est exprimé sous forme de Fe_2O_3 total.

Les éléments en trace (Rb, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu, Hf, Ta, Th, U) sont analysés de manière semi-quantitative par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) sur échantillon mis en solution acide.

Les valeurs des limites de détection sont fournies dans le tableau A.1.

A l'exception de Co, Ni, Mo, Cr, Zn, Pb, F, Ba, quand leur valeur excède le pourcentage alors les seuils de détection sont respectivement de 0,01 à 100 %, 0,01 à 100 %, 0,05 à 100 %, 0,01 à 100 %, 0,05 à 100 %, 0,05 à 100 % et 0,01 à 100 %.

P ₂ O ₅ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	MnO %	P1000°C %	Total %	P40°C %	P450°C %
0,05 40,00	0,20 100,00	0,10 60,00	0,05* 100,00	0,10 60,00	0,20 50,00	0,20 20,00	0,05 10,00	0,05 3,00	0,02 1,00	0,05 100,00		0,05 100,00	0,05 100,00
F ppm	Cl %	Ct ¹ %	St ² %	SO ₄ %	NO ₃ %	C.or ³ %	CNt ⁴ ppm	Li ppm	Be ppm	B ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm
50 10000	0,01 100	0,01 100	0,01 1000	0,05 100	0,01 100	0,01 100	0,2 10000	10 40000	2 3500	10 18000	10 40000	10 13000	5 25000
Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	Ba ppm	La ppm
10 18000	5 8000	5 20000	20 50000	5 10000	20 5000	20 15000	5 7500	0,2 300	2 5000	10 20000	10 25000	10 3500	20 15000
Ce ppm	W ppm	Pb ppm	Bi ppm	Zr ppm									
10 5500	10 15000	10 6000	10 10000	20 13000									

Tabl A.1 - Limite de détection des éléments dosés.

TABLE DES MATIERES

Première partie :

SYNTHESE ET CONCLUSION DE L'ETUDE D'ORIENTATION.....	7
1. OBJECTIFS ET PLAN DE L'ETUDE	9
2. PRINCIPALES ETAPES DE TRAVAIL.....	11
2.1. Compilation d'un rapport sur "l'utilisation des analogues naturels dans les études liées aux stockages souterrains des déchets"	11
2.2. Etablissement du "schéma conceptuel" utilisable pour la présente étude.....	11
2.3. Réception et étiquetage des échantillons	12
2.4. Programme d'analyses sur tous les déchets	12
2.5. Compléments d'analyses sur certains échantillons	13
2.6. Examen de contreparties naturelles envisageables pour les échantillons n°1, 3, 5 et 6.....	14
2.7. Examen de "cibles" pour analogues des échantillons n°8 et 10.....	14
2.8. Examen particulier des échantillons n°4 (catalyseurs).....	14
3. RESULTATS.....	15
3.1. Champs d'application de l'approche analogique	15
3.2. Proposition d'étude détaillée de cibles naturelles	15
4. REFERENCES.....	16

Deuxième partie :

ETUDE DE SEPT TYPES DE DECHETS CHARGES EN METAUX LOURDS RESULTANT DE PROCESSUS INDUSTRIELS.....	17
1. ETUDE DU DECHET N°1 (REFIDI - TREDI Strasbourg)	19
1.1. Caractérisation.....	19
1.1.1. Description macroscopique	19
1.1.2. Description microscopique.....	19
1.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut	19
1.1.4. Analyse chimique	19

1.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB (EDS)	19
1.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments en traces	24
1.1.7. Conclusion sur la minéralogie	25
1.1.8. Composition chimique	25
1.2. Essai de lixiviation	25
1.2.1. Protocole analytique	25
1.2.2. Résultats	25
1.2.3. Diagrammes de bilans	26
1.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative	26
1.2.5. Conclusion	27
1.3. Recherche d'analogues naturels	27
1.3.1. Analogie minéralogique	27
1.3.2. Analogie chimique avec les évaporites	28
1.3.3. Comparaison avec les gypses industriels	29
1.3.4. Conclusion	31
1.4. Références	31
2. ETUDE DU DECHET N°3 (scorie de seconde fusion - France Déchets)	33
2.1. Caractérisation	33
2.1.1. Description macroscopique	33
2.1.2. Description microscopique	33
2.1.3. Analyse radiocristallographique sur produit brut	33
2.1.4. Analyse chimique	33
2.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives au MEB(EDS)	33
2.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces	41
2.1.7. Remarques	41
2.2. Essai de lixiviation	42
2.2.1. Protocole analytique	42
2.2.2. Résultats	42
2.2.3. Diagramme de bilans	43
2.2.4. Analyse radiocristallographique semi-quantitative	43
2.2.5. Conclusion	44
2.3. Recherche d'analogues naturels	44
2.3.1. Minéralogie	44
2.3.2. Composition chimique	44
2.3.3. Lixiviation	45
2.3.4. Analogues naturels	45
2.3.5. Conclusion	46
2.4. Références	46

3. ETUDE DES DECHETS N°4a ET 4b (catalyseurs usés, ELF-ATOCHEM.....	49
3.1. Caractérisation du déchet n°4a (Catalyseurs usés Co-Mo).....	49
3.1.1. <i>Description macroscopique</i>	49
3.1.2. <i>Description microscopique</i>	49
3.1.3. <i>Analyse radiocristallographique sur produit brut</i>	49
3.1.4. <i>Analyse chimique</i>	49
3.1.5. <i>Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives</i>	49
3.1.6. <i>Analyse semi-quantitative d'éléments traces</i>	53
3.1.7. <i>Correspondants naturels des espèces artificielles</i>	53
3.1.8. <i>Conclusion</i>	53
3.2. Caractérisation du déchet n°4b (Catalyseurs usés Ni-Mo)	55
3.2.1. <i>Description macroscopique</i>	55
3.2.2. <i>Description microscopique</i>	55
3.2.3. <i>Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives</i>	55
3.2.4. <i>Analyse chimique</i>	55
3.2.5. <i>Analyse radiocristallographique sur produit brut</i>	55
3.2.6. <i>Analyse semi-quantitative d'éléments traces</i>	59
3.2.7. <i>Espèces des déchets - Espèces naturelles</i>	59
3.2.8. <i>Conclusion</i>	59
3.3. Evaluation à priori des possibilités de traitement des échantillons Record 4a et 4b.....	60
3.3.1. <i>Voie chimique</i>	60
3.3.2. <i>Voie physique</i>	61
3.3.3. <i>Recommandation</i>	62
4. ETUDE DU DECHET N°5 (résidu de désulfuration de fumées, EdF).....	63
4.1. Caractérisation	63
4.1.1. <i>Description macroscopique</i>	63
4.1.2. <i>Description microscopique</i>	63
4.1.3. <i>Analyse radiocristallographique sur produit brut</i>	63
4.1.4. <i>Analyse chimique</i>	63
4.1.5. <i>Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)</i>	63
4.1.6. <i>Analyse semi-quantitative d'éléments traces</i>	68
4.2. Essai de lixiviation.....	69
4.2.1. <i>Protocole analytique</i>	69
4.2.2. <i>Résultats</i>	69
4.2.3. <i>Diagramme de bilans</i>	69
4.2.4. <i>Analyse radiocristallographique semi-quantitative</i>	70
4.2.5. <i>Conclusion</i>	70
4.3. Recherche d'analogues naturels	70
4.3.1. <i>Minéralogie</i>	70
4.3.2. <i>Composition chimique</i>	70

4.3.3. <i>Analogue naturel - Minéralogie</i>	71
4.3.4. <i>Analogue naturel - Composition chimique</i>	72
4.3.5. <i>Conclusion</i>	72
4.4. <i>Références</i>	75
5. <i>ETUDE DU DECHET N°6 (boue d'hydroxydes - TREDI Hombourg)</i>	77
5.1. <i>Caractérisation</i>	77
5.1.1. <i>Description macroscopique</i>	77
5.1.2. <i>Description microscopique</i>	77
5.1.3. <i>Analyse radiocristallographique sur produit étuvé</i>	77
5.1.4. <i>Analyse chimique</i>	77
5.1.5. <i>Analyse semi-quantitative d'éléments traces</i>	79
5.2. <i>Essais complémentaires</i>	80
5.2.1. <i>Protocole analytique</i>	80
5.2.2. <i>Résultats bruts</i>	80
5.2.3. <i>Diagramme de bilans</i>	81
5.2.4. <i>Analyse radiocristallographique semi-quantitative</i>	81
5.3. <i>Commentaires sur les résultats analytiques</i>	82
5.3.1. <i>Minéralogie</i>	82
5.3.2. <i>Composition chimique</i>	82
5.4. <i>Recherches d'analogues</i>	82
5.4.1. <i>Les boues métalliques</i>	83
5.4.2. <i>Les séries évaporitiques</i>	83
5.5. <i>Références</i>	83
6. <i>ETUDE DU DECHET N°8 (vitrifiat de REFIOM - EdF)</i>	85
6.1. <i>Caractérisation</i>	85
6.1.1. <i>Description macroscopique</i>	85
6.1.2. <i>Description microscopique</i>	85
6.1.3. <i>Analyse radiocristallographique</i>	85
6.1.4. <i>Analyse chimique</i>	85
6.1.5. <i>Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS)</i>	85
6.1.6. <i>Analyse semi-quantitative d'éléments traces</i>	95
6.1.7. <i>Espèces des déchets et espèces naturelles</i>	95
6.1.8. <i>Discussion</i>	95
6.2. <i>Recherches d'analogues naturels</i>	96
6.2.1. <i>Le problème posé</i>	96
6.2.2. <i>Les spinelles</i>	97
6.2.3. <i>Mélilites et roches à mélilite</i>	99

6.2.4. Références.....	103
7. ETUDE DU DECHET N°10 (cendres volantes, EdF).....	105
7.1. Caractérisation	105
7.1.1. Description macroscopique	105
7.1.2. Description microscopique.....	105
7.1.3. Analyse radiocristallographique	105
7.1.4. Analyse chimique	105
7.1.5. Observations au microscope à balayage et analyses semi-quantitatives (EDS).....	105
7.1.6. Analyse semi-quantitative d'éléments traces.....	111
7.1.7. Espèces des déchets et espèces naturelles.....	111
7.1.8. Discussion.....	111
7.2. Recherches d'analogues naturels	112
7.2.1. Introduction.....	112
7.2.2. Etudes phénoménologiques	115
7.2.3. Etudes thermodynamiques.....	123
7.2.4. Comportement des métaux au cours de l'altération.....	127
7.2.5. Conclusion	129
7.3. Analogies possibles avec les échantillons Record 10 et 8	129
7.3.1. Record 10	129
7.3.2. Record 8.....	130
7.4. Proposition d'orientation des recherches	130
7.5. Références	131
Bibliographie générale	135
Appendice : méthodes analytiques utilisées	137

LISTE DES FIGURES

Deuxième partie

Chapitre 1

- Fig. 1.1 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot, agrégats de poudre finement divisé.
- Fig. 1.2 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot, détail des agrégats.
- Fig. 1.3 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur un individu d'un agglomérat
- Fig. 1.4 - Echantillon Record 1 - Poudre sur plot : analyse semi-quantitative sur une portion d'agglomérat.
- Fig. 1.5 - Echantillon Record 1 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 1.6 - Echantillon Record 1 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 1.7 - Bilan de la lixiviation, Xi concentration de l'élément i, dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol).

Chapitre 2

- Fig. 2.1 - Echantillon Record 3 - Section polie, poudre hétérogène.
A : vue générale ; B : détails.
- Fig. 2.2 - Echantillon Record 3 - Section polie, A : Fe ; B : Si.
- Fig. 2.3 - Echantillon Record 3 - Section polie. A : Pb ; B : Ca.
- Fig. 2.4 - Echantillon Record 3 - Section polie : Na.
- Fig. 2.5 - Echantillon Record 3 - Section polie. Analyse semi-quantitative d'élément (point 1 ; cf. fig. 2.1.).
- Fig. 2.6 - Echantillon Record 3 - Section polie. Analyse semi-quantitative d'éléments (points 2, 3 et 4 ; cf. fig. 2.1.).
- Fig. 2.7 - Echantillon Record 3 - Analyse semi-quantitative d'éléments (points 5 et 6 ; cf. fig. 2.1.).
- Fig. 2.8 - Echantillon Record 3 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 2.9 - Echantillon Record 3 - Répartition des terres rares normées aux chondrites. Analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 2.10 - Bilan de la lixiviation, Xi concentration de l'élément i dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

Chapitre 3

- Fig. 3.2 - Echantillon Record 4a - Section polie, bille, bâtonnets et débris. A : vue générale ; B : détail de la bille du cliché A.
- Fig. 3.2 - Echantillon Record 4a - Section polie : analyses semi-quantitatives ; analyses ponctuelles.
- Fig. 3.3 - Echantillon Record 4a - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

- Fig. 3.4 - Echantillon Record 4a - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 3.5 - Echantillon Record 4b - Section polie, cylindres cassés.
A : allure générale ; B : détail.
- Fig. 3.6 - Echantillon Record 4b - Section polie : analyses semi-quantitatives.
- Fig. 3.7 - Echantillon Record 4b - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 3.8 - Echantillon Record 4b - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en valeur log.

Chapitre 4

- Fig. 4.1 - Echantillon Record 5 - Section polie, poussière fine.
A : vue générale ; B : détail.
- Fig. 4.2 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi quantitatives.
A : point d'analyse 1 ; B ; point d'analyse 2.
- Fig. 4.3 - Echantillon Record 5 - Section polie, analyses semi-quantitatives.
A : point d'analyse 3 ; B : point d'analyse 4.
- Fig. 4.4 - Echantillon Record 5 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 4.5 - Echantillon Record 5 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 4.6 - Bilan de lixiviation, Xi concentration d'éléments i, dans le lixiviat (Lix.) et dans le solide (Sol.).

Chapitre 5

- Fig. 5.1 - Echantillon Record 6 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.
- Fig. 5.2 - Echantillon Record 6 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.
- Fig. 5.3 - Bilan chimique entre la boue brute et l'eau extraite par ultracentrifugation.

Chapitre 6

- Fig. 6.1 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Aspect de la zone externe du vitrifiat.
- Fig. 6.2 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Aspect de la zone interne.
- Fig. 6.3 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Aspect de la zone interne du vitrifiat.
- Fig. 6.4 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie. Détails avec clichés de répartition d'éléments sélectionnés.
- Fig. 6.5 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : gehlérite.
- Fig. 6.6 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : phase mineure.
- Fig. 6.7 - Echantillon Record 8 - Lame mince polie (analyse semi-quantitative de la répartition des éléments) : spinelle.
- Fig. 6.8 - Echantillon Record 8 - Lame mince, phase mineure : analyse semi-quantitative de la répartition des éléments.

Fig. 6.9 - Echantillon Record 8 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS

Fig. 6.10 - Echantillon Record 8 - Représentation de terres rares normées aux chondrites, analyses semi-quantitatives. Axe vertical en log.

Chapitre 7

Fig. 7.1 - Echantillon Record 10 - Section polie, produits cendreux.
A : vue générale ; B : détails des structures.

Fig. 7.2 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des structures : produits scoriacés, biphasés et globules à croissance squelettique de Fe.

Fig. 7.3 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe.

Fig. 7.4 - Echantillon Record 10 - Section polie, détail des globules à croissance squelettique de Fe dans une matrice silico-alumineuse (mullite ?).

Fig. 7.5 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : matrice du globule à fer squelettique.

Fig. 7.6 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition des éléments : fer squelettique.

Fig. 7.7 - Echantillon Record 10 - Section polie, analyse semi-quantitative de la répartition sur un globule Z élevé.

Fig. 7.8 - Echantillon Record 10 - Représentation graphique de l'analyse semi-quantitative ICP-MS.

Fig. 7.9 - Echantillon Record 10 - Répartition des terres rares normées aux chondrites, analyse semi-quantitatives. Axe vertical en log.

Fig. 7.10 - Schéma du système d'altération d'un verre.

Fig. 7.11 - Profils des concentrations en H et Na obtenus par RNRA sur le verre nucléaire R7T7 lessivé 13 h à 120°C (extrait de Petit *et al.*, 1990a).

Fig. 7.12 - Comparaison entre les compositions chimiques de la croûte de palagonite et du ciment argileux intergranulaire (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).

Fig. 7.13 - Graphique log-log des épaisseurs de cortex palagonitique en fonction de l'âge de l'altération (extrait de Lutze et Grambov, 1987).

Fig. 7.14 - Modélisation thermodynamique par le code DISSOL de l'interaction verre basaltique/eau de mer à basse température (extrait de Crovisier *et al.*, 1986).

Fig. 7.15 - Modélisation thermodynamique de l'altération d'un verre basaltique en conditions sub-glaciaire (extrait de Crovisier *et al.*, 1992).

Fig. 7.16 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7 par le code DISSOL.

Fig. 7.17 - Taux de relargage de la silice pour différents verres naturels et industriels en fonction de leur énergie libre moyenne d'hydrolyse (extrait de Jantzen et Plodinec, 1984).

Fig. 7.18 - Modélisation thermodynamique de l'altération du verre nucléaire R7T7. Evolution des concentrations en Zn dans la solution de lessivage (extrait de Michaux *et al.*, 1992).

Fig. 7.19 - a) Simulation thermodynamique de l'altération d'un basalte par de l'eau de mer à l'aide du code EQ 3/6. Proportion de minéraux précipités en fonction de l'avancement de la dissolution du verre. (b) Evolution de la concentration en éléments traces (Co, U, Cs). (A) Eléments fournis par la solution avec une concentration initiale dans la solution = 10 ppm. (B) Eléments fournis par le verre avec une concentration initiale de 100 ppm.

LISTE DES TABLEAUX

Première partie

Chapitre 1

- Tabl. 1- Schéma conceptuel de l'approche analogique.
- Tabl. 2 - Echantillons reçus au 9 novembre 1993.
- Tabl. 3 - Potentiel et intérêt de l'approche analogique selon les déchets.

Deuxième partie

Chapitre 1

- Tabl. 1.1 - Echantillon Record 1 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 1.2 - Résultats bruts.
- Tabl. 1.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation.
- Tabl. 1.4 - Comparaison des associations minérales entre déchets et séries naturelles.
- Tabl. 1.5 - Analyse d'un phosphogypse dérivé de l'apatite de Kola.
- Tabl. 1.6 - Comparaison de la composition de gypse naturel d'Allemagne avec celle de gypses de FGD.

Chapitre 2

- Tabl. 2.1 - Echantillon Record 3 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 2.2 - Résultats bruts.
- Tabl. 2.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu tamisé après lixiviation.
- Tabl. 2.4 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Eléments triés par leur affinités macroscopiques.

Chapitre 3

- Tabl. 3.1 - Echantillon Record 4a - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 3.2 - Echantillon Record 4b - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.

Chapitre 4

- Tabl. 4.1 - Echantillon Record 5 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 4.2 - Résultats bruts.
- Tabl. 4.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le résidu après lixiviation.
- Tabl. 4.4 - Composition d'échantillons de Mlindi (Malawi).
- Tabl. 4.5 - Composition de roches volcaniques particulières.

Chapitre 5

- Tabl. 5.1 - Echantillon Record 6 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 5.2 - Résultats bruts.
- Tabl. 5.3 - Analyse radiocristallographique, répartition relative des phases minérales. Comparaison entre le produit brut et le produit chauffé à 490°C.

Chapitre 6

- Tabl. 6.1 - Echantillon Record 8 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 6.2 - Composition et occurrence des spinelles à Fe, Al, Zn, Cr, Al.
- Tabl. 6.3 - Composition chimique de roches éruptives à méililite.

Chapitre 7

- Tabl. 7.1 - Echantillon Record 10 - Analyse quantitative, éléments majeurs et traces.
- Tabl. 7.2 - Composition chimique de différents verres naturels et nucléaires.
- Tabl. 7.3 - Composition chimique des échantillons Record 10 et 8 et des roches volcaniques présentant des similitudes de compositions chimiques.