

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy
Laboratoire Environnement, Géomécanique & Ouvrages

Ecole doctorale RP2E

THESE

Présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine
en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'I.N.P.L.

Spécialité : Génie Civil - Hydrosystèmes - Géotechnique

par

Pauline COLLON

**Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du
bassin ferrifère lorrain.
De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation *in situ***

Soutenue publiquement le 21 octobre 2003 devant la commission d'examen

	Membres du Jury :
Rapporteurs :	M. Bertrand FRITZ
	M. Moumtaz RAZACK
Examineurs :	M. Michel SARDIN
	M. Patrick WEINGERTNER
Directeur de thèse :	M. Michel BUES
Co-directeur de thèse :	M. Robert FABRIOL
Membres invités :	M. Peter FRITZ
	M. Laurent LE BEL
	M. Emmanuel LEDOUX

QUALITES ET SPECIALITE DES MEMBRES DU JURY DE THESE

M. Bertrand FRITZ

Rapporteur

Directeur de Recherche CNRS
Centre de Géochimie de la Surface
UMR 7517 CNRS - ULP
1, rue Blessig,
67084 STRASBOURG Cedex
(Spécialité : Géochimie)

M. Moumtaz RAZACK

Rapporteur

Professeur Université de Poitiers
Laboratoire HydrASA
UMR CNRS 6532, Université de Poitiers,
Bât. Sciences Naturelles, 40, avenue du Recteur Pineau ,
B.P 633, 86022 POITIERS Cedex
(Spécialité Hydrogéologie)

M. Michel SARDIN

Examineur

Professeur INPL
LSGC - ENSIC
1 Rue Grandville, BP 451,
54001 NANCY Cedex
(Spécialité : Génie des procédés)

M. Patrick WEINGERTNER

Examineur

Ingénieur de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse
Agence de l'Eau Rhin-Meuse
Rozérieulles, B.P. 30019,
57161 MOULINS-Lès-METZ
(Spécialité : Eau - Milieu naturel)

M. Michel BUES

Directeur de thèse

Professeur INPL
LAEGO - ENSG
Rue du Doyen Marcel Roubault, Bât. E, B.P. 40,
54501 VANDOEUVRE-Lès-NANCY Cedex
(Spécialité : Mécanique des fluides)

M. Robert FABRIOL

Co-directeur de thèse

Ingénieur BRGM
BRGM - SGR Lorraine
1, Avenue du Parc de Brabois
54500 VANDOEUVRE-Lès-NANCY
(Spécialité : Géochimie)

M. Peter FRITZ

Membre invité

Directeur Scientifique de l'UFZ
UFZ - Umweltforschungszentrum
Permoserstraße 15
D-04318 LEIPZIG, ALLEMAGNE
(Spécialité : Géochimie)

M. Laurent LE BEL

Membre invité

Direction de la Recherche du BRGM
BRGM, 3, avenue Claude Guillemin, BP 6009,
45060 ORLEANS Cedex 2
(Spécialité : Géochimie)

M. Emmanuel LEDOUX

Membre invité

Directeur de Recherches
Centre d'Informatique Géologique,
35, rue Saint-Honoré,
77305 FONTAINEBLEAU Cedex
(Spécialité : Hydrogéologie)

*A mes parents et à ma famille,
A mes amis,
A tous ceux qui m'ont soutenu,*

A Julien...



*Extrait de l'album de Peter Pan "Mains Rouges",
par Loisel, 1996, Ed. Vent d'Ouest*

AVANT-PROPOS

Ma reconnaissance s'adresse tout d'abord à Monsieur Michel BUES, Professeur de l'INPL et Directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail, pour tous les conseils qu'il m'a donnés et pour m'avoir offert l'opportunité d'exprimer mon goût pour l'enseignement.

Je tiens de même à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Robert FABRIOL, Ingénieur au BRGM et Co-directeur de thèse, pour avoir mis à ma disposition son expérience, ses connaissances, tout le matériel et les moyens nécessaires à mes travaux, pour sa disponibilité sans faille, son soutien et sa bonne humeur indéfectible.

Je remercie également Messieurs Bertrand FRITZ, Directeur de Recherche au CNRS, et Moumtaz RAZACK, Professeur à l'Université de Poitiers, pour l'honneur qu'il me font en acceptant d'être les rapporteurs de ce mémoire ; ainsi que Messieurs Peter FRITZ, Directeur Scientifique de l'Umweltforschungszentrum (UFZ), Laurent LE BEL, représentant de la Direction de la Recherche du BRGM, Emmanuel LEDOUX, Directeur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Michel SARDIN, Professeur à l'INPL et Patrick WEINGERTNER, Ingénieur à l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, pour avoir accepté de juger mon travail en participant au jury.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés au Laboratoire Environnement, Géomécanique & Ouvrages (LAEGO). Ils ont été financés par le BRGM et la Région Lorraine. Les échantillons de roches ont été prélevés in situ dans la partie Nord du bassin ferrifère lorrain grâce au concours de l'ARBED. A tous ces organismes, j'adresse mes sincères remerciements.

Ma reconnaissance va également à Monsieur Alain CLEMENT, Ingénieur au CNRS, pour l'aide qu'il m'a accordée dans le cadre de la modélisation géochimique et le temps qu'il m'a gentiment consacré, ainsi qu'à Messieurs Guy DAGALLIER, Maître de conférence à l'INPL, et Philippe MARION, Professeur de l'INPL, qui ont accepté de répondre à mes questions "géologiques" et m'ont prodigué quelques conseils.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Patrick GAIRE et Laurent SCHOUMACKER du LAEGO et Monsieur SCHÖLER de l'ARBED, pour leur aide technique, Madame Claire BRAZILLET, Ingénieur BRGM au GEODERIS, pour m'avoir fourni les plans redressés des mines de fer lorraine, ainsi que les étudiants de l'ENSG qui ont participé à mes travaux expérimentaux : Marion BLAISE, Claire CHARGUERON, Aurélie LABASTIE et Aurélien OSNOWYCZ.

Merci à tous ceux qui m'ont apporté un soutien amical : (i) les nombreuses personnes travaillant au LAEGO, chercheurs, techniciens et étudiants, et en particulier Olivier CUISINIER et Annelise EMONET, (ii) les "délocalisés" du BRGM, Séverine BERNARDIE et Richard POUGET, (iii) toute l'équipe du SGR Lorraine et ses futurs marathoniens, (iv) sans oublier, bien sûr, les "géoliens", Marylaure BERNIER, Noëlle DOUCET, Guillaume LESCOFFIT et tous les autres...

Je remercie Julien DROUAILLET pour son soutien quotidien et son positivisme naturel et communicatif, et Claude DROUAILLET pour son aide dans la rédaction de ce mémoire.

Je ne saurais oublier mes parents, Jean-Yves et Marie-Thérèse, mon frère aîné et sa famille, Stéphane, Jeannette et Fanny, et tous les autres membres de notre "tribu" pour leur soutien tout au long de mes études.

Merci enfin à tous ceux qui ont lu et liront ce mémoire...

TABLE DES MATIERES

REMARQUES GENERALES	15
- CHAPITRE 0 - INTRODUCTION	19
1 - L'EAU DANS L'ENVIRONNEMENT MINIER	21
1.1 - Avant l'exploitation : un système hydrogéologique en équilibre	21
1.2 - L'exploitation minière : rabattement des nappes et conditions oxydantes	22
1.3 - L'après-mine : vers un nouvel équilibre hydrogéologique	23
2 - PRESENTATION DU PROBLEME	25
2.1 - Le contexte socio-économique de la Lorraine	25
2.2 - Objectifs de la thèse	25
- CHAPITRE 1 - LE DRAINAGE MINIER ET LE BASSIN FERRIFERE LORRAIN	27
1 - LE DRAINAGE MINIER	29
1.1 - Le drainage minier acide	29
1.1.1 - A l'origine du DMA, l'oxydation des sulfures	29
1.1.2 - Les catalyseurs	30
1.1.3 - Les réactions secondaires	31
1.2 - Le drainage minier neutre : une évolution du DMA	33
1.2.1 - La neutralisation de l'acidité	33
1.2.2 - Les réactions secondaires	34
1.3 - Caractéristiques des effluents du drainage minier	35
1.4 - Les impacts du drainage minier	38
1.4.1 - L'impact environnemental du drainage minier	38
1.4.2 - Conséquences du drainage minier sur les usages de l'eau et les infrastructures	41
1.4.3 - Le traitement des effluents : le coût financier du drainage minier	43
2 - LE BASSIN FERRIFERE LORRAIN : UN CAS ORIGINAL DE DMN	44
2.1 - Le bassin ferrifère lorrain (BFL)	44
2.1.1 - Situation géographique	44
2.1.2 - Géologie	44
2.1.3 - L'exploitation	46
2.1.4 - Hydrogéologie et hydrologie	47
2.2 - Les conséquences de l'exploitation minière sur l'eau	48
2.2.1 - Hydrogéologie	48
2.2.2 - Qualité de l'eau	48
3 - CONCLUSION	52
- CHAPITRE 2 - PRINCIPES ET METHODES	53
1 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL	55
1.1 - Echantillonnage	55

1.2 - Techniques d'étude du drainage minier	58
1.2.1 - Tests géochimiques statiques	58
1.2.2 - Tests géochimiques "cinétiques"	59
1.3 - Essais en système fermé	62
1.3.1 - Principe des essais en réacteurs fermés	62
1.3.2 - Etude de l'équilibre chimique eau-roche	63
1.3.3 - Stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés	64
1.3.4 - Evolution de la composition des gaz dans les réacteurs fermés	65
1.3.5 - Influence de la teneur en gaz dissous de l'eau sur les réactions chimiques eau-roche	66
1.4 - Essais en système ouvert	67
1.4.1 - Expériences de lessivage en colonne	67
1.4.2 - Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes : essais de traçage	70
2 - MODELISATION DU COMPORTEMENT HYDROGEOCHIMIQUE DES RESERVOIRS MINIERs	73
2.1 - Etat de l'art	73
2.1.1 - Modèles hydrogéologiques	73
2.1.2 - Modèles géochimiques	75
2.1.3 - Modèles de transport réactif	76
2.1.4 - Autres types de modélisations du drainage minier	77
2.2 - Principes du modèle développé	77
2.2.1 - Modèle chimique	77
2.2.2 - Couplage chimie-transport	81
2.3 - Simulateur numérique	83
2.3.1 - Matlab® et Simulink®	83
2.3.2 - Schémas-blocs et graphes de liaison	84
2.3.3 - Application : construction du modèle	84
3 - CONCLUSION	88
- CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS	89
1 - ETUDE MINERALOGIQUE	91
1.1 - Deux types de roches	91
1.2 - La pyrite et le gypse	95
1.3 - Insertion des échantillons dans la géologie locale	98
2 - EVOLUTION DE LA QUALITE DE L'EAU EN CONTACT AVEC LES ROCHES DU BFL	99
2.1 - Evolution en système fermé	99
2.1.1 - Stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés	99
2.1.2 - L'équilibre chimique eau-roche	100
2.1.3 - NaCl : un traceur réactif	104
2.1.4 - Evolution de la composition des gaz et confirmation de l'origine de la teneur en sulfate de l'eau lors de l'ennoyage	106
2.2 - Evolution en système ouvert	109
2.2.1 - Une quantité finie d'éléments extractibles	109
2.2.2 - Bilans de matière	111
2.2.3 - Evolution minéralogique de la roche au cours d'un lessivage	113
3 - CONCLUSION : RETOUR AUX MINES DE FER LORRAINES	117

- CHAPITRE 4 - MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE	121
1 - MODELISATION GEOCHIMIQUE	123
1.1 - Approche à l'équilibre	123
1.2 - Modélisation cinétique	126
1.2.1 - Préliminaires	126
1.2.2 - Description du modèle chimique retenu	128
1.2.3 - Composition de la roche	132
1.2.4 - Modélisation des essais en réacteurs fermés	134
1.2.5 - Conclusion	137
2 - COUPLAGE CHIMIE-TRANSPORT	138
2.1 - Transport d'un traceur : données expérimentales	138
2.1.1 - Remarques générales sur les courbes d'élution	138
2.1.2 - Le NaCl et la fluorescéine	140
2.1.3 - Conclusion	141
2.2 - Simulation des expériences en colonne	141
2.2.1 - Données	141
2.2.2 - Résultats	142
2.2.3 - Conclusion	143
3 - CONCLUSION	144
3.1 - Origine de la minéralisation de l'eau dans la mine: un scénario possible	144
3.2 - Exploitation du modèle couplé	145
- CHAPITRE 5 - APPLICATION : SIMULATION DE L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU DU BASSIN SUD DE BRIEY	149
1 - PRELIMINAIRES : MODELE CONSTITUE D'UNE ENTITE	151
1.1 - Construction du modèle du bassin Sud	151
1.1.1 - Niveaux stratigraphiques exploités	151
1.1.2 - Méthodes d'exploitation	152
1.1.3 - Détermination des volumes et des flux d'eau mis en jeu dans chaque zone	155
1.2 - Simulation	157
2 - MODELE CONSTITUE DE CINQ ENTITES	162
2.1 - Schéma conceptuel et construction du modèle	162
2.1.1 - Définition des cinq secteurs et de leurs caractéristiques	162
2.1.2 - Schéma conceptuel de fonctionnement et construction du modèle	164
2.2 - Résultats	167
2.2.1 - Evolution des concentrations à la sortie du tunnel de Moyeuve	167
2.2.2 - Evolution des concentrations aux différents puits du bassin Sud	168
3 - CONCLUSION	173
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	175
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	181

LEXIQUE	189
----------------	------------

LISTE DES FIGURES	193
--------------------------	------------

LISTE DES TABLEAUX	199
---------------------------	------------

ANNEXES	205
----------------	------------

REMARQUES GENERALES

1 - CONCERNANT LES UNITES

Le système international compte sept unités de base : le mètre, le kilogramme, la seconde, la mole, l'ampère, le kelvin et la candela. Les réactions chimiques s'écrivant traditionnellement en quantité de matière consommée et/ou produite, la mole, unité de quantité de matière, sera l'unité de base utilisée dans ce document. L'unité de volume utilisée est le litre ($1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$), tandis que le mètre sera conservé pour désigner les longueurs.

Ainsi, la composition d'une roche sera présentée en mol/kg de roche. Les concentrations en milieu aqueux seront exprimées en mol/l. La masse volumique de l'eau est considérée égale à 1 kg/l. Les rapports massiques

$\frac{\text{masse de roche (kg)}}{\text{masse d'eau (kg)}}$ adimensionnels seront donc équivalents à une masse de roche par volume d'eau unitaire

$\frac{\text{masse de roche (kg)}}{\text{volume d'eau (l)}}$.

Par abus de langage, le terme "masse" sera parfois utilisé pour désigner une quantité de matière exprimée en moles.

2 - CONCERNANT LES NOTATIONS

Les résultats d'analyses chimiques de l'eau sont exprimés en quantité totale d'élément, celui-ci pouvant être présent sous diverses formes ioniques. Par exemple, la quantité de SO_4 désigne la quantité totale d'élément SO_4 en solution et comprend donc les ions SO_4^{2-} , mais aussi les ions CaSO_4° , MgSO_4° , HSO_4^- , NaSO_4^- , ... De même une concentration en Ca, désigne la quantité totale d'éléments Ca dans un litre d'eau soit les ions Ca^{++} , mais aussi CaSO_4° , CaCO_3^{2-} , CaHCO_3^+ , ...

Ce document reprend ces notations. Ainsi la notation SO_4 désignera l'élément, tandis que la notation SO_4^{2-} désignera l'ion. "Elément" ou "ion" sera régulièrement précisé dans le document pour faciliter la compréhension du texte. Le tableau suivant rappelle les ions majeurs de l'eau étudiée dans ce travail qui sont pris en compte pour chaque "élément" :

Elément	Ions majeurs contenant cet élément
Al	AlOH_3° , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_4^-
B	$\text{H}_3\text{BO}_3^\circ$, H_2BO_3^-
Ca	Ca^{2+} , CaCO_3° , CaHCO_3^+ , CaOH^+ , CaSO_4°
Fe	FeOH_3° , FeOH_2^+ , FeOH_4^-
HCO_3	HCO_3^- , CaCO_3° , CaHCO_3^+ , $\text{H}_2\text{CO}_3^\circ$, MgCO_3° , MgHCO_3^+ , NaCO_3^- , NaHCO_3° , SrCO_3° , SrHCO_3^+
K	K^+ , KSO_4^-
Mg	Mg^{2+} , MgCO_3° , MgHCO_3^+ , MgOH^+ , MgSO_4°
Na	Na^+ , NaCO_3^- , NaHCO_3° , NaSO_4^-
SO_4	SO_4^{2-} , CaSO_4° , HSO_4^- , KSO_4^- , MgSO_4° , NaSO_4^- , SrSO_4°
Si	$\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$, H_3SiO_4^-
Sr	Sr^{++} , SrCO_3° , SrHCO_3^+ , SrSO_4°

3 - CONCERNANT LES SYMBOLES

Certains termes marqués d'un "•" dans le texte sont définis en fin de document dans le lexique. La notation @ désigne une référence bibliographique de type "internet".

CHAPITRE 0

INTRODUCTION

1 - L'EAU DANS L'ENVIRONNEMENT MINIER

Depuis toujours, l'eau joue un rôle important dans l'activité minière. Elle est indispensable au traitement du minerai et, déjà au Ve siècle avant J.-C., les exploitants de la galène argentifère de la mine de Laurium, en Grèce, prenaient soin de la recycler pour en réduire la consommation (Troly, 1996). Aujourd'hui, la flottation est le procédé le plus couramment utilisé pour enrichir les minerais sulfurés. Cette technique consomme, avec recyclage, entre 1.2 et 1.5 m³ d'eau par tonne de minerai. Ainsi, une mine de capacité égale à 30 000 tonnes/jour doit s'assurer un approvisionnement en eau de l'ordre de 1 600 m³/heure durant toute l'exploitation. Pour des raisons économiques, le minerai ne peut être transporté loin de son lieu d'extraction à l'état brut et, lorsque l'eau est absente sur le site, il est indispensable de s'en procurer ailleurs et de l'acheminer jusqu'à la station de traitement du minerai. En zone désertique, l'alimentation en eau constitue donc une part non négligeable des frais d'exploitation.

En zone tempérée, l'eau est plus souvent abondante qu'absente. Si le minerai à extraire est localisé sous le niveau hydrostatique, il est nécessaire de pomper l'eau : c'est l'exhaure. Les premiers systèmes d'exhaure ont été mis en place à l'ère romaine. Ils ont ensuite été développés durant tout le Moyen-Age. Techniquement, l'exhaure n'est plus un problème aujourd'hui.

Cependant, en plus du coût financier qu'il représente, l'exhaure a des conséquences importantes sur l'environnement. L'activité minière perturbe en effet l'équilibre hydrogéologique qui prévalait sur le site.

1.1 - Avant l'exploitation : un système hydrogéologique en équilibre

Un système hydrogéologique est caractérisé à la fois par son hydrodynamique, qui définit les écoulements (débit, type,...), et sa géochimie, i.e. : *la composition chimique de son eau*. Dans ce système, les aquifères sont alimentés par l'infiltration des eaux de surface qui y circulent jusqu'aux exutoires (sources, rivières, captages...). Au cours de ce déplacement, l'eau interagit chimiquement avec le milieu rocheux. Ceci se traduit par une évolution de sa composition chimique, qui dépend de la nature des roches et du temps de contact eau/roche. L'eau superficielle est le plus souvent oxydante et a de faibles concentrations en ions et un pH variable. Evoluant en milieu anoxique, l'eau profonde est en général réductrice (e.g. : Toulhoat, 1996) et équilibrée avec des phases minérales secondaires. Avant toute activité minière, le système hydrogéologique se trouve dans un état d'équilibre global, que ce soit d'un point de vue hydrodynamique ou géochimique (fig.0.1).

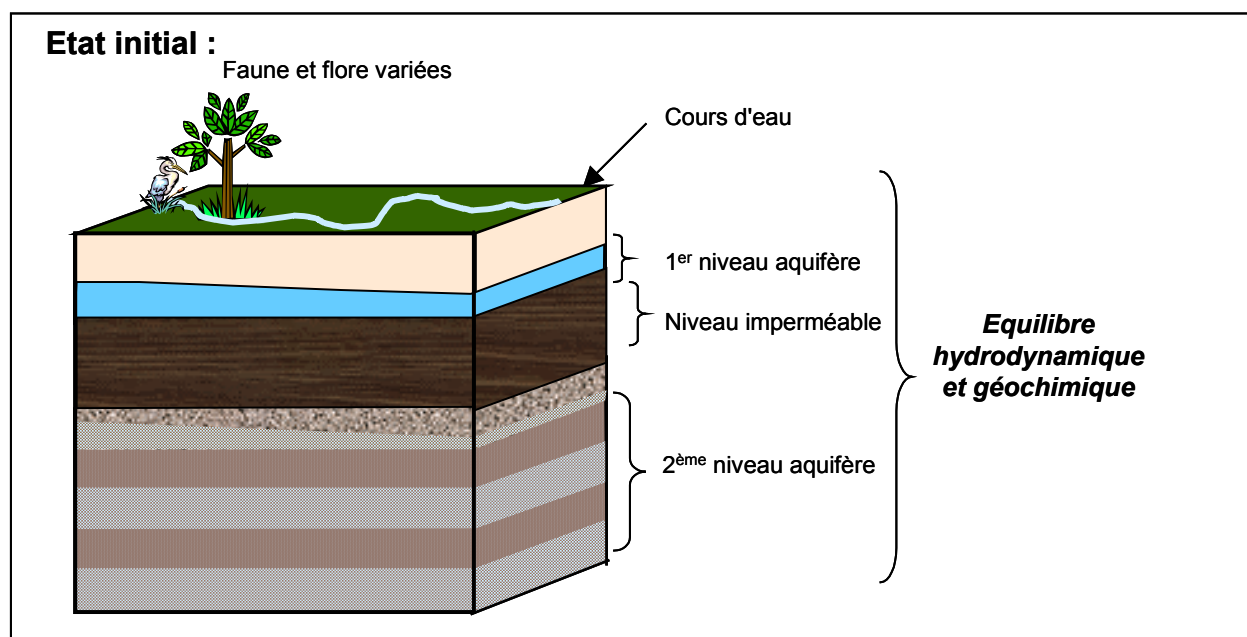


Figure 0.1. Avant l'exploitation : un système à l'équilibre

1.2 - L'exploitation minière : rabattement des nappes et conditions oxydantes

- Un impact hydrodynamique...

L'exploitation minière perturbe l'équilibre hydrogéologique. Lorsque le niveau minéralisé se situe en dessous de la surface piézométrique de la nappe, il est indispensable de rabattre cette surface jusqu'au niveau de l'exploitation. A cet effet, un pompage permanent de l'eau de la nappe est mis en place : c'est l'exhaure (fig. 0.2). L'abaissement de la surface piézométrique entraîne alors un déficit de l'alimentation en eau des exutoires naturels ou artificiels voisins. L'eau pompée peut être utilisée, selon les cas, pour l'alimentation en eau potable, l'utilisation industrielle ou être rejetée dans des cours d'eau voisins, modifiant de manière artificielle leur débit. Par ailleurs, l'utilisation d'explosif entraîne des fissurations du toit et du mur de la formation exploitée et peut ainsi créer de nouvelles connections hydrauliques. Les travaux miniers sont donc à l'origine d'une modification du régime hydrodynamique général.

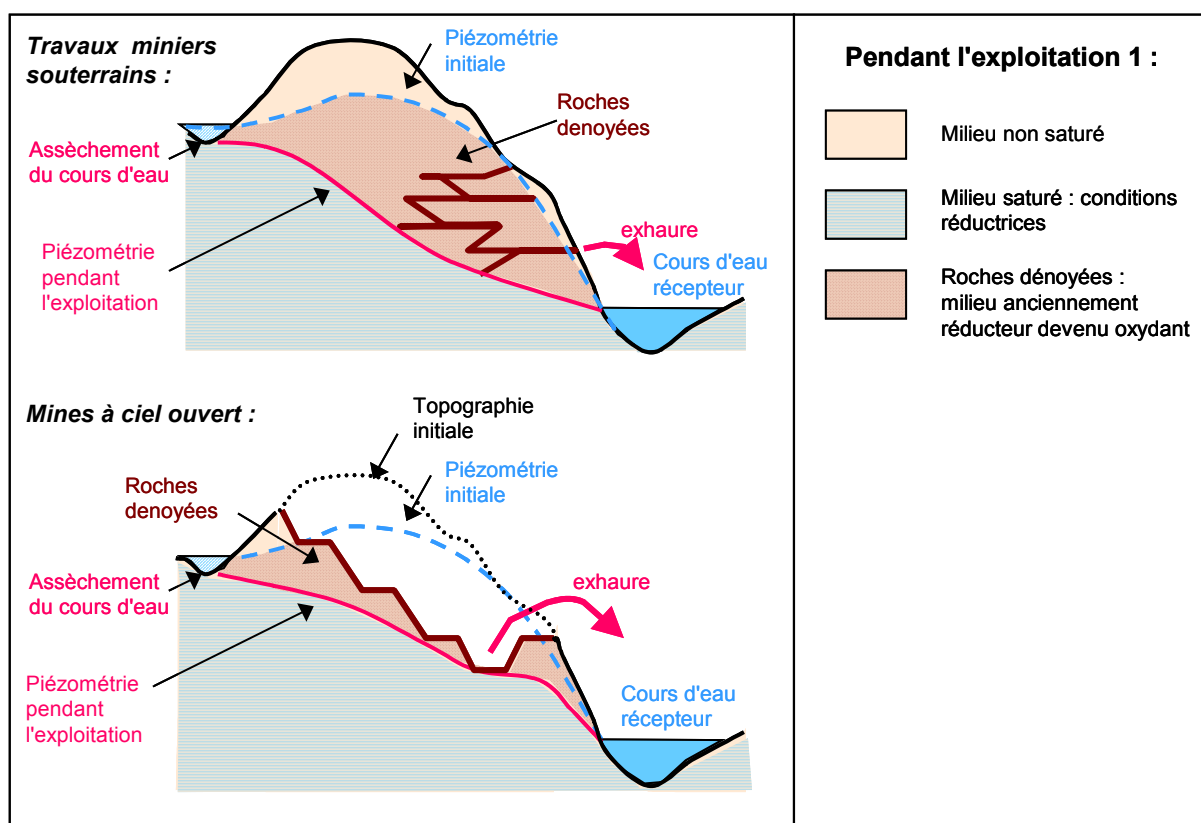


Figure 0.2. Impact hydrodynamique de travaux miniers

- ... et géochimique

L'exhaure amène au contact de l'atmosphère, et sans dilution, des eaux profondes dont la nature chimique peut poser des problèmes de rejet dans l'environnement, comme par exemple du fer dissous qui précipitera dans les conditions oxydantes de la surface (e.g. : *Ledoux, 1996*). Les matériaux des mines à ciel ouvert et des carrières sont par définition soumis aux conditions atmosphériques et vont donc réagir selon les nouveaux paramètres d'hygrométrie et de potentiel d'oxydoréduction. Dans le cas des exploitations souterraines, l'ouverture des galeries minières crée des conduits susceptibles d'apporter de l'eau et de l'oxygène au contact du minerai (fig. 0.3). Couplée au rabattement du niveau piézométrique engendré par l'exhaure, cette situation provoque l'apparition de conditions oxydantes, là où le milieu était réducteur. Les interactions eau/roche s'en trouvent modifiées et il y a formation de nouveaux minéraux.

Enfin, l'activité minière génère des déchets solides de diverses sortes : encaissants parfois relativement riches en sulfures (stériles francs), minerais pauvres en sulfures (haldes, stériles de sélectivité) et rejets de traitement pauvres en métaux précieux mais riches en sulfures. Les quantités produites et stockées peuvent atteindre plusieurs millions de tonnes. Ces matériaux rocheux, brusquement placés en conditions oxydantes, sont lessivés par les pluies. Ce phénomène a pour conséquence l'apparition d'effluents à forte charge acide et/ou polluante : c'est le premier type de drainage minier.

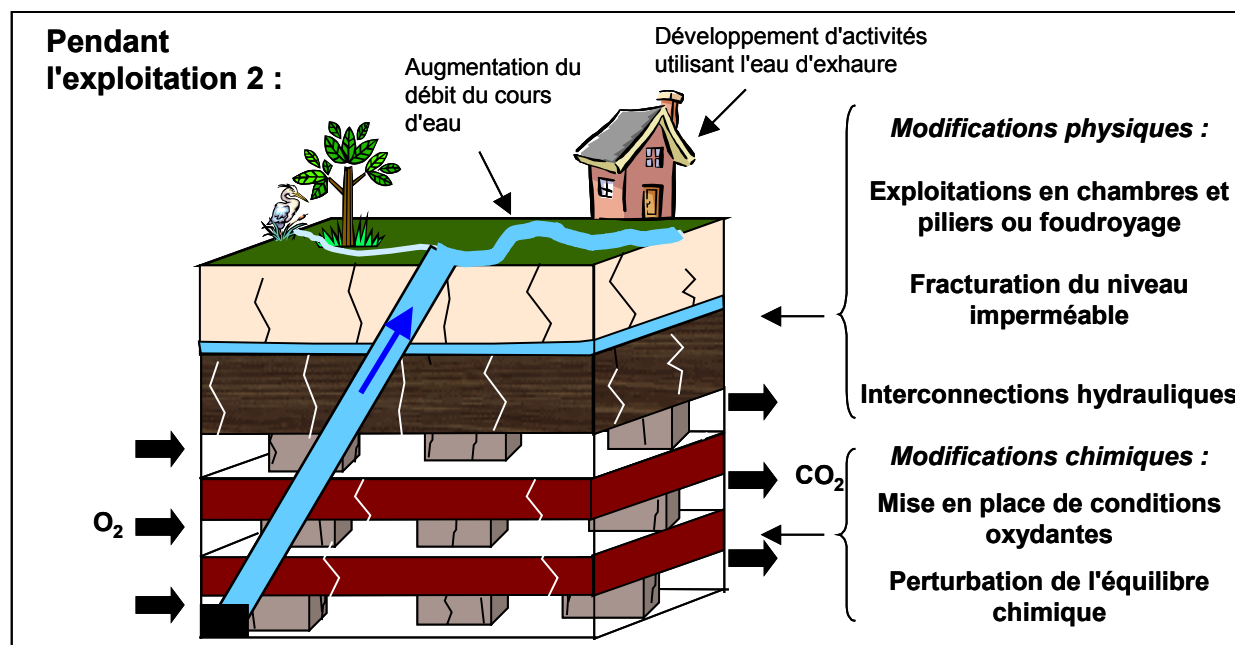


Figure 0.3. Les conséquences de l'exploitation minière

1.3 - L'après-mine : vers un nouvel équilibre hydrogéologique

- **La remontée de la nappe**

Après l'abandon de l'exploitation, l'arrêt des pompages d'exhaure entraîne l'ennoyage des galeries ou de la fosse. Certains circuits hydrauliques anciens et exutoires naturels sont réactivés, tandis que les vides créés par l'exploitation peuvent générer des courts-circuits hydrauliques, provoquant l'apparition de nouveaux exutoires. Le régime hydrologique général est modifié et évolue vers un nouvel état d'équilibre, différent de celui qui existait avant l'exploitation (fig. 0.4).

- **Le drainage minier**

D'un point de vue chimique, l'ennoyage entraîne la dissolution des minéraux néoformés lors de l'exploitation, souvent riches en métaux. Ainsi, à la reprise des écoulements naturels, l'eau présente généralement une composition chimique différente de celle d'origine et a une qualité souvent incompatible avec ses utilisations antérieures ou avec un rejet direct dans l'environnement. C'est le second type de drainage minier que l'on rencontre (fig. 0.5). La qualité de l'eau s'améliore d'abord rapidement (quelques mois à quelques années) puis, plus lentement (quelques dizaines à quelques centaines d'années), le plus souvent avec le retour des conditions réductrices. La qualité finale dépend des conditions locales (hydrodynamique et paragenèse minérale).

On désigne par drainage minier, la génération d'effluents dont la qualité diffère de celle de l'eau d'origine pendant l'activité minière et/ou à son abandon.

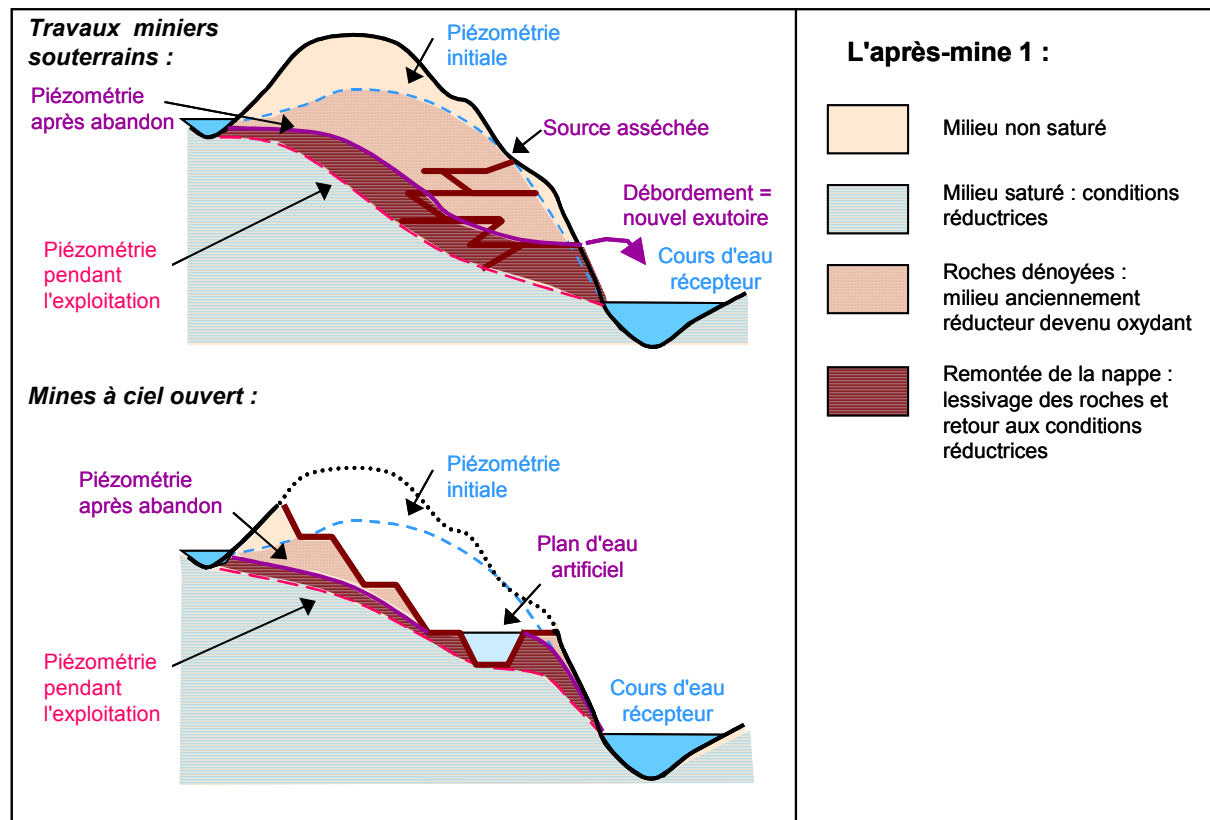


Figure 0.4. Apparition d'un nouveau régime hydrodynamique après l'abandon des exploitations

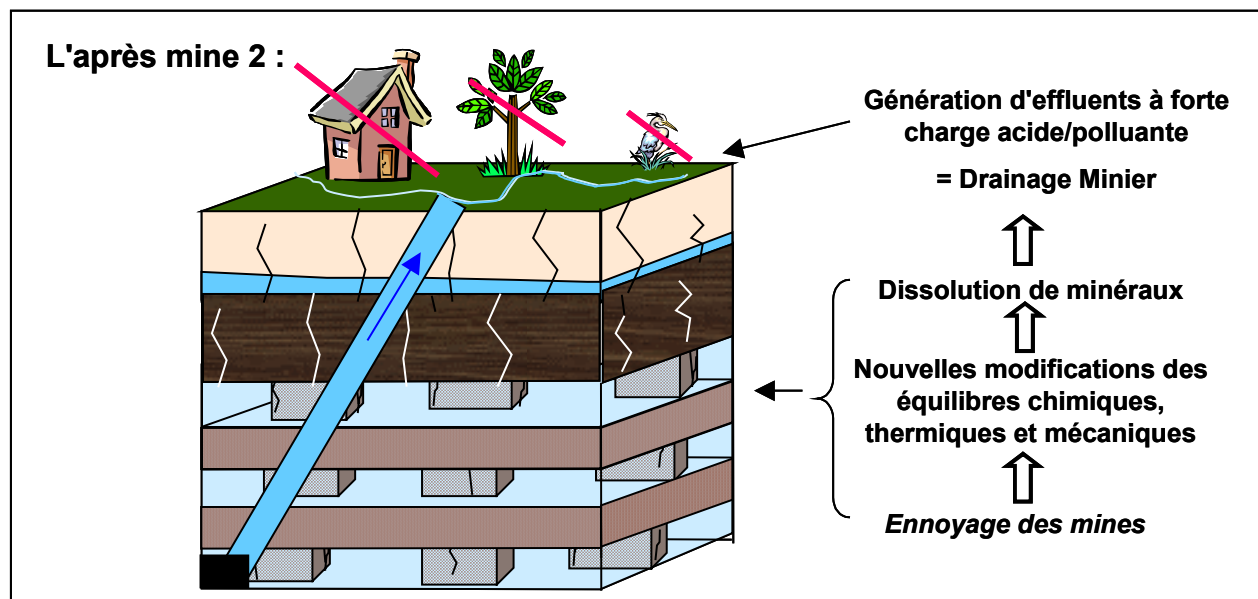


Figure 0.5. Le drainage minier

2 - PRESENTATION DU PROBLEME

2.1 - Le contexte socio-économique de la Lorraine

Le gisement ferrifère lorrain, un des plus vastes du monde, a été exploité pendant plusieurs siècles. Le manque de rentabilité actuel de son exploitation entraîne un abandon progressif de l'activité depuis une vingtaine d'années. Aussi, plus de 10 ans après la fermeture des dernières mines en 1992, s'est posé le problème de "l'après-mine". Le questionnement est dominé par les affaissements miniers et l'eau, auxquels s'ajoute la reconversion globale du territoire : trois dossiers techniques, tentaculaires et complexes, auxquels doivent être trouvées des solutions nouvelles, sous la double contrainte de l'urgence et de la pérennité. Pour "gérer" ce problème, l'état a créé deux structures :

- Le GEODERIS est un pôle d'expertise et d'appui à la DRIRE, dont le but est d'analyser les risques et de hiérarchiser les zones en fonction des probabilités que l'on connaît aujourd'hui, compte tenu des connaissances scientifiques. Créé en 1999, il est installé à la DRIRE, à Metz, et est constitué à partir d'équipes de l'Institut National de l'Environnement industriel et des RISques (INERIS) et du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM).
- Le GISOS, Groupement d'intérêt scientifique sur l'Impact et la Sécurité des Ouvrages Souterrains, est un pôle national de recherche. Il est constitué du BRGM, de l'INERIS, du Laboratoire Environnement Géomécanique et Ouvrages (LAEGO) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (depuis 2002). Il comprend trois axes de recherche :
 - o Axe 1 : "Comportement des terrains et impacts en surface des ouvrages souterrains"
 - o Axe 2 : "Impacts des ouvrages souterrains sur l'eau"
 - o Axe 3 : "Gestion des risques liés aux ouvrages souterrains".

Il a pour objet, d'une part l'amélioration de la connaissance des mécanismes conduisant aux désordres, et d'autre part le développement de méthodes et d'outils de prévision pour l'aide à la gestion des crises.

2.2 - Objectifs de la thèse

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'intègre aux travaux de l'axe 2 du GISOS. L'abandon des mines de fer en Lorraine, et surtout l'arrêt des exhaures, a entraîné un ennoyage progressif des travaux et l'apparition d'un drainage minier. Sur le secteur Nord du bassin de Briey où les pompages d'exhaure devraient cesser prochainement, la prévision de la modification des écoulements et de l'évolution de la qualité de l'eau serait utile pour mettre en place un nouveau schéma de gestion de la ressource. Les objectifs de cette thèse sont : (i) d'affiner la compréhension des mécanismes contrôlant l'évolution chimique de l'eau pendant et après l'ennoyage des réservoirs miniers et (ii) de fournir les éléments de base d'un simulateur hydro-chimique pour l'élaboration d'un outil d'aide à la gestion de la ressource en eau.

A cet effet, une synthèse des connaissances concernant le drainage minier, et plus particulièrement les mécanismes chimiques qui en sont la cause, a été réalisée. Notre attention s'est ensuite portée sur le cas particulier du bassin ferrifère lorrain.

Les travaux de la thèse se sont ensuite articulés autour de deux axes complémentaires :

- une étude expérimentale, dont le but est d'identifier les mécanismes réactionnels dominants et d'en mesurer les constantes apparentes d'équilibre et de cinétique
- la construction d'un modèle couplant chimie et transport pour représenter l'évolution qualitative de l'eau et des gaz au cours des essais de laboratoire.

Les acquis seront utilisés pour modéliser le drainage minier sur le secteur Sud du bassin ferrifère lorrain, dont l'ennoyage a débuté en 1995.

CHAPITRE 1

LE DRAINAGE MINIER ET LE BASSIN FERRIFERE LORRAIN

1 - LE DRAINAGE MINIER

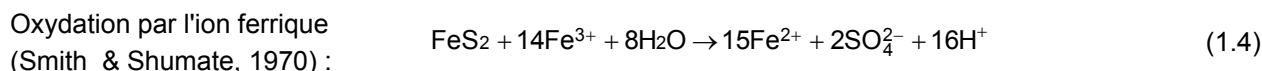
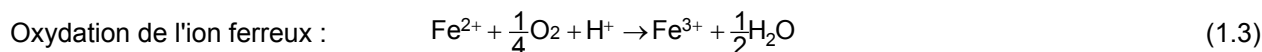
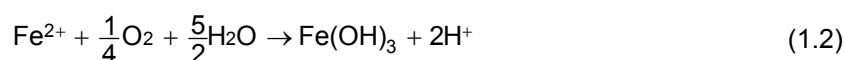
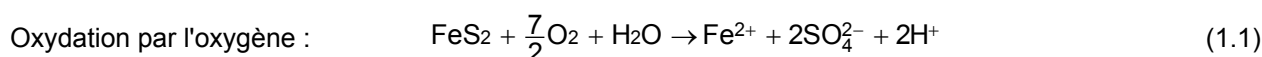
Reconnu comme un problème environnemental depuis un peu plus de 50 ans, le drainage minier fait l'objet de recherches intensives depuis les années 1960. Même si tous les sites miniers sont différents, les principaux mécanismes chimiques impliqués dans le phénomène sont aujourd'hui bien connus. On distingue deux grands types de drainage minier selon l'acidité des effluents. Quand le pH est inférieur à 5 on parle de Drainage Minier Acide (DMA), c'est le cas le plus fréquent. Lorsque le pH est proche de la neutralité ($5 < \text{pH} < 8$), on parle de Drainage Minier Neutre (DMN).

1.1 - Le drainage minier acide

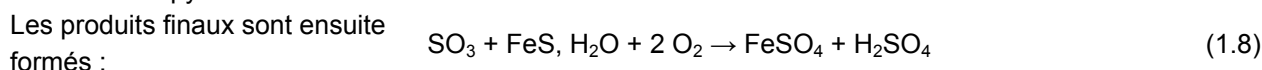
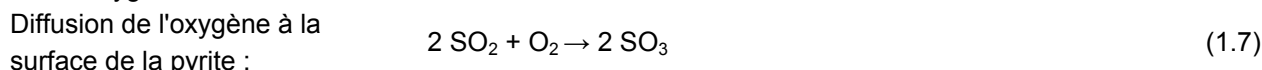
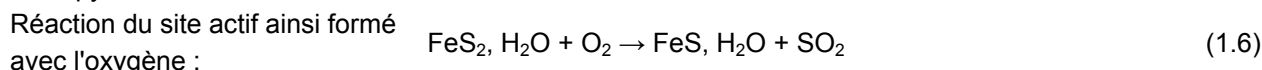
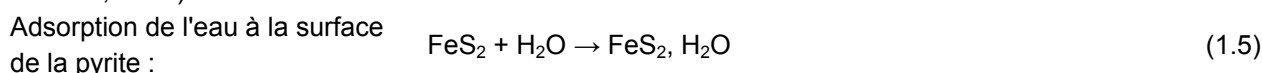
1.1.1 - A l'origine du DMA, l'oxydation des sulfures

Le mécanisme de formation du DMA est lié à la mise en présence de sulfures (S^{2-} et S_2^{2-}), de soufre (S^0) ou de thiosels ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) avec de l'eau et de l'oxygène. Le minéral sulfuré le plus commun présent dans les sites miniers est la pyrite (FeS_2). L'oxydation de la pyrite est la cause principale du drainage minier acide (Rose et Cravotta, 1998 ; Razowska, 2001). Mais d'autres minéraux sulfurés participent également au phénomène du DMA, comme la sphalérite (ZnS), la galène (PbS), la chalcopryrite (CuFeS_2), la pyrrhotite (Fe_7S_8) et l'arsénopyrite (FeAsS).

L'oxydation de la pyrite est régie par un ensemble de réactions et se déroule en trois phases (e.g. : Salomons, 1995 ; Gaboriau, 1997) :



La première étape, l'oxydation par l'oxygène, est une étape d'initiation. Elle se produit en présence ou en l'absence de bactéries. Le pH est alors supérieur à 4.5 et s'acidifie progressivement. La réaction (1.1) est relativement lente et la cinétique de la réaction (1.2) diminue au fur et à mesure que le pH s'abaisse. Elles sont toutes deux essentiellement contrôlées par la disponibilité de l'oxygène. Si l'eau ne semble pas être un réactant, elle participe tout de même à la réaction, dans une phase précoce de l'oxydation de la pyrite (Kim, 1964, cité par Hervé, 1980) :



La deuxième étape, l'oxydation de l'ion ferreux en ion ferrique (réaction (1.3)), est déterminante. Elle devient prépondérante sur la réaction (1.2) avec l'acidification progressive du milieu : le pH devient inférieur à 4.5, ce qui permet au fer ferrique de rester en solution (Annexe I). Le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, encore faible, augmente alors progressivement. L'importance de cette réaction réside dans le fait qu'elle produit du fer ferrique qui sera capable à son tour de réagir en chaîne sur la pyrite selon l'équation (1.4).

Cette troisième étape correspond à des $\text{pH} < 3$ et à un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ élevé. La réactivité du système dépend d'un apport rapide en Fe^{3+} fourni par la réaction (1.3). A ces pH, l'oxydation du fer ferreux est une réaction qui peut être catalysée par *Thiobacillus ferrooxidans* (e.g. : Younger et al., 1998), bactérie qui se développe à des pH inférieurs à 4 et utilise l'oxydation du Fe^{2+} comme source d'énergie. Dans ces conditions, l'oxydation de la pyrite ne joue plus qu'un rôle mineur (Mc Kibben et Barnes, 1986).

La réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique permet au processus de production de DMA de s'auto-entretenir comme le décrit la figure 1.1.

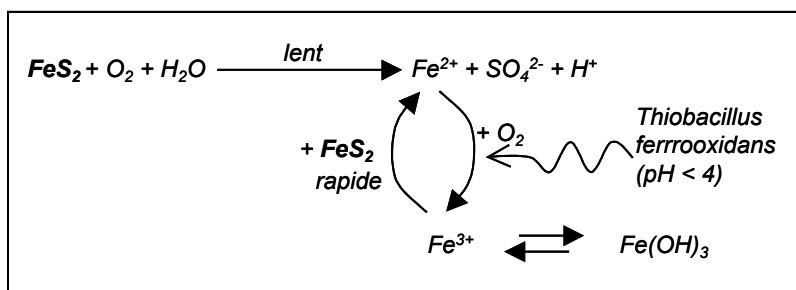
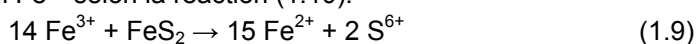


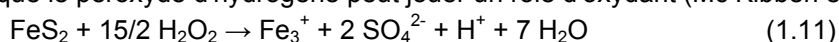
Figure 1.1. Schéma simplifié du phénomène d'oxydation de la pyrite (adapté d'après Banks et al., 1997)

En milieu anaérobie, une réaction d'oxydation de la pyrite par le fer ferrique est possible (Sasmojo, 1969 ; Smith et Shumate, 1970 - cités par Hervé, 1980 -) comme l'équation (1.9) le décrit. Le mécanisme est cyclique car le Fe^{2+} s'oxyde lentement en Fe^{3+} selon la réaction (1.10).



La réaction (1.10) est hétérogène, i.e. : *elle fait intervenir plusieurs phases*, et se produit en solution alors que l'équation (1.9) est une réaction de surface au contact de la pyrite (Hervé, 1980). Le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ joue là encore un rôle très important du fait de l'adsorption compétitive des formes du fer sur les sites actifs. Des anions formant des complexes inactifs avec le Fe^{3+} peuvent agir comme inhibiteurs de la réaction. Une grande quantité d'ions ferriques est nécessaire. La réactivité du système est très limitée pour des valeurs de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ inférieures à 0.2. Cette réaction est mineure en l'absence de bactéries et les vitesses de réaction avec l'oxygène sont plus significatives.

On note également que le peroxyde d'hydrogène peut jouer un rôle d'oxydant (Mc Kibben et Barnes, 1986) :



1.1.2 - Les catalyseurs

Certains micro-organismes tirent l'énergie nécessaire à leur fonctionnement des réactions d'oxydo-réduction métalliques. La majorité de ces bactéries sont gram négatives*, autotrophes*, mésophiles*, chimiolithotrophes* et très tolérantes vis-à-vis de la plupart des métaux ainsi que de l'arséniate. Pendant la réaction d'oxydation de la pyrite, le fer ferreux et le soufre élémentaire sont deux substrats bio-disponibles en solution, tandis que des phases oxydées du fer (sulfates et oxyhydroxydes de fer) et le soufre (soufre élémentaire S8) sont des substrats développés sur la surface du minéral par oxydation chimique (@Toniazzo, 1998). Les bactéries du groupe *Ferrobacillus-Thiobacillus* utilisent ces phases superficielles comme substrat et catalysent les réactions chimiques qui se déroulent à la surface des minéraux et en solution (fig. 1.2). Elles jouent donc un rôle important dans l'oxydation de la pyrite en augmentant à la fois la vitesse propre de cette réaction et la vitesse d'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} d'un facteur 10^6 par rapport à la vitesse résultant de la réaction chimique seule (Singer et Stumm, 1970). Les réactions catalysées par les bactéries consommant de l'oxygène, elles seront fortement ralenties par une couche d'eau limitant la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactifs (@Conseil National de Recherche Canada, 1975). L'état de surface conditionne et oriente les processus de biolixiviation par la nature, la quantité et la biodisponibilité des phases superficielles qu'il comporte.

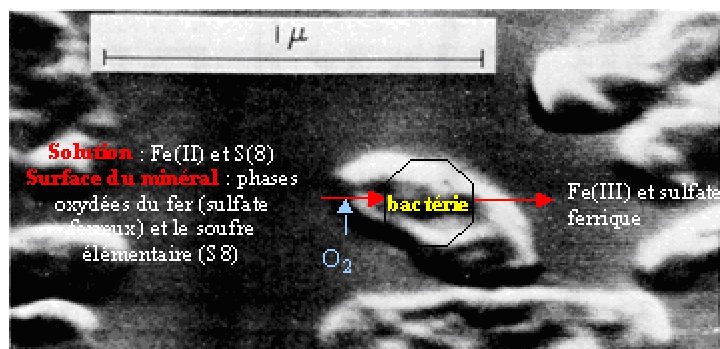


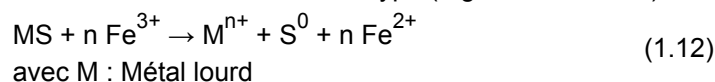
Figure 1.2. Photographie d'une bactérie et schéma de son fonctionnement (Labastie, 2001).

Les bactéries *Thiobacillus ferrooxidans* et *Thiobacillus thiooxidans*, les plus répandues et les plus étudiées, se développent préférentiellement entre 25 et 35°C et à un pH acide, compris entre 0.5 et 4 pour *T. thiooxidans*, le plus tolérant à l'acide. D'autres espèces ont été identifiées comme *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Metallogenium*, *Thiobacillus caldus*, *Ferroplasma acidarmanus*. *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* est une bactérie isolée au BRGM (Brunet, 2000) qui oxyde le soufre et le fer. Elle croît à une température comprise entre 50°C et 90°C et à un pH de 1 à 3. *Ferroplasma acidarmanus* a été identifiée sur le site de Iron Mountain et résiste aux pH les plus bas, proches ou inférieurs à 0. Sur les sites, ce sont des populations mixtes que l'on trouve. En effet, certaines espèces oxydent le soufre, d'autres le fer et d'autres le fer et le soufre sans distinction. Les différentes populations peuvent donc être complémentaires les unes des autres et se développer de façon symbiotique. L'activité biologique varie avec les saisons (température, pluviométrie, interactions entre espèces) (Edwards *et al.*, 2000).

D'autres bactéries catalysent la réduction du sulfate en sulfure. Il y a alors génération de sulfures métalliques et/ou de sulfure d'hydrogène et l'eau devient alcaline. Les bactéries se développent dans des milieux fortement réducteurs. C'est le cas de certains sites miniers comme Hapton Colliery, dans le Lancashire (Grande Bretagne), où l'ennoyage bloque la diffusion de l'oxygène vers les anciennes zones d'exploitation profonde. L'eau présente un pH proche de 8, une quantité négligeable de métaux toxiques et de grandes quantités de sulfure d'hydrogène (Banks *et al.*, 1997). L'augmentation de la température provoque un accroissement de l'activité bactérienne jusqu'à leur température optimale de développement et, globalement, de la cinétique de réaction. Dans les conditions naturelles, la vitesse d'oxydation de la pyrite semble doubler pour une augmentation de 10°C (Hervé, 1980).

1.1.3 - Les réactions secondaires

L'oxydation des sulfures crée des conditions physico-chimiques qui peuvent permettre la solubilisation de métaux lourds par action du Fe^{3+} . Ces réactions sont du type (e.g. : @Mills, 1997) :



La libération de métaux lourds présents dans les minéraux sulfurés lors de leur oxydation peut également expliquer la présence d'éléments métalliques dans les eaux. Ainsi, la dissolution de la sphalérite libère du zinc, la galène du plomb, la chalcopryrite du cuivre et du fer, la pyrrhotite du fer et l'arsénopyrite de l'arsenic et du fer.

La production de fer ferrique lors de ces réactions entraîne une acidification supplémentaire par hydrolyse, et la formation d'acide sulfurique (équations (1.13) et (1.14)). Les nouvelles conditions physico-chimiques générées par les réactions du DMA donne lieu ensuite à des réactions d'oxydation, de dissolution, de précipitation et de recristallisations successives qui produisent de nombreux composés minéraux, e.g. : équations (1.15) à (1.20) (Hudson-Edwards *et al.*, 1999).

Hydrolyse par l'ion Fe^{3+} :	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	(1.13)
Production d'acide sulfurique :	$2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	(1.14)
Production de jarosite :	$3\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	(1.15)
Production de ramsbeckite :	$x\text{Cu}^{2+} + (15-x)\text{Zn}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Cu,Zn})_{15}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{22,6}(\text{H}_2\text{O}) + 22\text{H}^+$	(1.16)
Production de mélantérite :	$7\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	(1.17)
Production de schwertmannite :	$16\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 28\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2 + 44\text{H}^+$	(1.18)
Production de copiapite :	$\text{Fe}^{2+} + 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{SO}_4^{2-} + 22\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	(1.19)
Production de coquimbite :	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	(1.20)

Des oxydes secondaires et des oxyhydroxysulfates (type copiapite) peuvent précipiter dans le lit des rivières en période sèche et constituent ainsi des réserves temporaires de métaux. Lors de pluies intenses ou d'inondations, leur dissolution entraîne la libération de polluants métalliques et de sulfates, ainsi qu'une acidification de l'eau. Des "stocks" à plus long terme sont constitués par les oxyhydroxysulfates et hydroxydes de fer dit "insolubles" comme la jarosite et la goéthite (Hudson-Edwards *et al.*, 1999). La figure 1.3 résume l'ensemble de ces réactions.

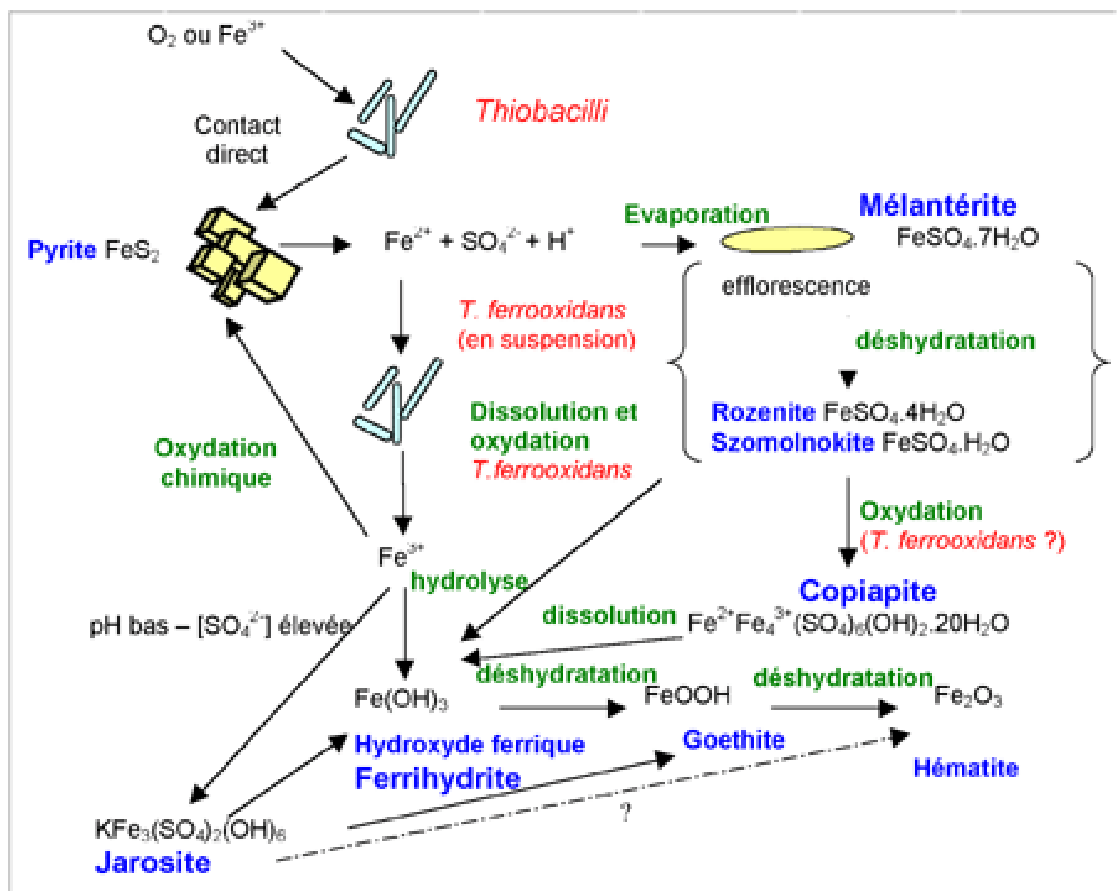


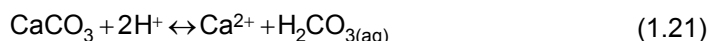
Figure 1.3. Schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui ont lieu lors d'un phénomène de DMA (Nordstrom, 1982) dans Brunet (2000)

1.2 - Le drainage minier neutre : une évolution du DMA

1.2.1 - La neutralisation de l'acidité

L'acidité générée par l'oxydation des minéraux sulfurés peut être tamponnée : (i) par l'eau, lorsque celle-ci possède une charge alcaline suffisante (e.g. : *de fortes concentrations en bicarbonates*) ou (ii) par la dissolution de certains minéraux (Banks *et al.*, 1997). On parle alors de Drainage Minier Neutre (DMN).

Les principaux minéraux responsables de ce phénomène sont des carbonates : la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (entres autres : ..., Salomons, 1995 ; Younger *et al.*, 1998 ; ...). Ils peuvent être présents à l'état de bancs de calcaire ou de dolomie, constituer le ciment ou la matrice du minerai lorsqu'il s'agit d'une formation détritique, ou se présenter sous forme filonienne dans la roche. La réaction générale de neutralisation s'écrit (e.g. : *avec la calcite*) :



En présence d'une phase gazeuse, $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ se décompose partiellement selon la réaction (1.22) :



Lorsque la neutralisation du DMA est maximum la réaction produit du bicarbonate (HCO_3^-) selon l'équation (1.23) :

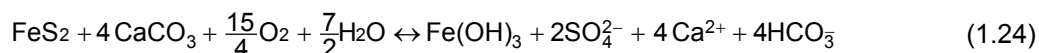


A l'inverse des réactions d'oxydation, la dissolution des carbonates a une vitesse significative même lorsque le milieu est saturé en eau.

La quantité de calcite nécessaire pour neutraliser une quantité donnée d'effluents acides dépend du comportement du CO_2 durant la neutralisation et du pH atteint. On distingue deux situations extrêmes (Rose et Cravotta, 1998) entre lesquelles se situent les sites miniers naturels:

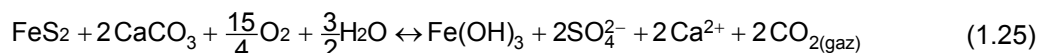
Si le $\text{pH} \geq 6.3$ et que le

CO_2 ne peut pas être expulsé dans une phase gazeuse :



Si tout le CO_2 peut être

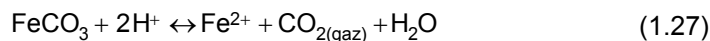
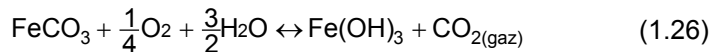
expulsé dans une phase gazeuse et que le pH est voisin de 5 :



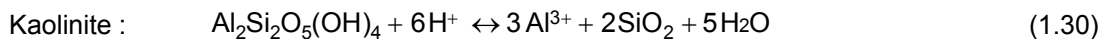
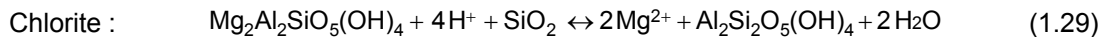
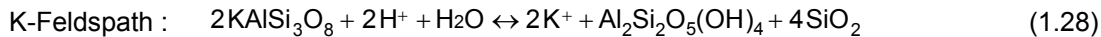
Dans le premier cas, la neutralisation de l'oxydation d'une mole de pyrite requiert quatre moles de calcite, soit 400 g de calcite pour 64 g de pyrite, ou encore 62.5 tonnes de calcite pour 1000 tonnes de minerai contenant 1% de pyrite. Dans le second cas, la neutralisation de l'oxydation d'une mole de pyrite requiert deux moles de calcite, soit 200 g de calcite pour 64 g de pyrite, ou encore 31.25 tonnes de calcite pour 1000 tonnes de minerai contenant 1% de pyrite. Dans la pratique, la quantité de calcite nécessaire à la neutralisation du DMA a une valeur intermédiaire comprise entre ces deux extrêmes.

La sidérite (FeCO_3) est un carbonate courant dans les mines de charbon de Pennsylvanie. Sa dissolution suivie de la précipitation d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ne génère pas d'alcalinité, i.e. : *d'ions CO_3^{2-} , HCO_3^- ou OH^-* , ... (équation (1.26)). Par contre, elle peut temporairement neutraliser le pH lorsqu'elle est exposée à des ions H^+ (équation (1.27)). Cependant, l'oxydation puis la précipitation des ions Fe^{2+} générés par cette dernière réaction produisent à leur tour des ions H^+ . Si le CO_2 n'est pas extrait dans une phase gazeuse, une base forte supplémentaire est nécessaire à la conversion de $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ en HCO_3^- pour obtenir une solution de pH neutre.

Ainsi, la sidérite ne constitue qu'un agent de neutralisation à court terme (Rose et Cravotta, 1998).



D'autres minéraux, incluant les minéraux silicatés, peuvent aussi neutraliser l'acide produit par l'oxydation des minéraux sulfurés (équations (1.30 à 1.33)). Ces réactions sont à l'origine de la mise en solution de K, Mg, Na, Al, Ca et localement de Fe.



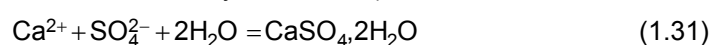
Haque (1992) a répertorié les principaux minéraux possédant un pouvoir tampon. Ce dernier est exprimé sous forme de potentiel de consommation d'acide, i.e. : *la masse de minéral requise pour avoir la même capacité de neutralisation que 100 g de calcite* (tableau 1.5). Plus ce nombre est faible, meilleure est la capacité tampon massique. On note que plusieurs minéraux ont une capacité tampon massique plus importante que celle de la calcite. La mine de Ballangen, en Norvège, se caractérise par la présence de grandes quantités d'olivine autour des filons aurifères. L'eau minière y est alcaline et le nickel et l'arsenic sont les seuls contaminants métalliques identifiés. Dans ce contexte particulier, la dissolution de l'olivine est responsable de la neutralisation du DMA. Cependant, ces processus sont relativement lents par rapport à la neutralisation par les carbonates et lorsque les flux hydriques sont trop rapides, ils sont insuffisants pour neutraliser l'acidité du DMA (Banks *et al.*, 1997). Ils constituent donc principalement un pouvoir tampon à long terme.

Tableau 1.1. Différents minéraux et leur pouvoir tampon (Haque, 1992)

Minéraux	Composition	Potentiel de consommation d'acide
Chaux	CaO, Ca(OH) ₂	56,74
Calcite	CaCO ₃	100
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	92
Magnésite	MgCO ₃	84
Whiterite	BaCO ₃	196
Gibbsite	Al(OH) ₃	26
Brucite	Mg(OH) ₂	29
Ankerite	CaFe(CO ₃) ₂	108
Goethite	FeOOH	89

1.2.2 - Les réactions secondaires

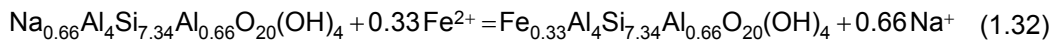
Dans la plupart des cas, le SO₄ généré par l'oxydation de la pyrite reste en solution et peut être un bon indicateur de la quantité de pyrite oxydée. Cependant, lorsque la calcite ou d'autres minéraux riches en Ca sont abondants dans le milieu, du gypse (CaSO₄·2H₂O) peut précipiter (équation (1.31)) et ainsi re-mobiliser le SO₄ (Brown et Lowson, 1997 ; Donovan *et al.*, 2000 ; Mayo *et al.*, 2000). Lorsque les solutions sont chargées en Fe, Al, Mg ou Na, on observe également la précipitation de mélantérite (FeSO₄·7H₂O), d'epsomite (MgSO₄·7H₂O), de jarosite (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), d'alunite (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆) et de célestite (SrSO₄) (Roussel *et al.*, 1999 ; Razowska, 2001 ; Bellaloui *et al.*, 2002 ; Eary *et al.*, 2003).



Au pH neutre qui caractérise les effluents du DMN, le fer précipite sous forme d'hydroxyde ferrique. Nicholson *et al.* (1989) ont détecté une couche d'oxydes sur les surfaces des particules de pyrite après exposition à une solution percolante de NaHCO₃ diluée ainsi qu'à une injection d'un mélange gazeux constitué de CO₂-O₂-N₂. Cette couche serait composée d'une grande proportion d'oxyde ferrique, de sulfates, correspondant

probablement à des complexes adsorbés à la surface, et d'un peu de sulfure. Une analyse par Auger Electron Spectroscopy (AES) a mis en évidence une concentration croissante en soufre de l'extérieur vers l'intérieur des particules pyriteuses. La teneur en oxygène décroît avec la profondeur, jusqu'à devenir nulle à 6000 Å au dessous de la surface initiale. L'accumulation d'hydroxyde ferrique en couche autour de la pyrite non oxydée limitera donc les vitesses d'oxydation en limitant la diffusion de l'oxygène. Cependant, les hydroxydes de fer et le sulfate de calcium peuvent également former une couche autour des particules carbonatées (Salomons, 1995) gênant leur dissolution et induisant donc une diminution de la vitesse de neutralisation.

Dans certains cas, des échanges ioniques peuvent également modifier la chimie des effluents. Ainsi, le Na^+ et le Fe^{2+} sont sous une forme échangeable dans la smectite (équation (1.32)) et peuvent être remplacés par d'autres éléments ioniques de même charge (Rose et Cravotta, 1998). Ces réactions participent à la diminution de l'acidité. Ainsi, Cravotta *et al.* (1994) signalent l'existence d'un échange analogue entre Ca et Na dans les systèmes de DMA. Cette réaction favorise la dissolution de la calcite en diminuant la quantité d'ions Ca^{2+} en solution et les solutions ont un pH supérieur à 7. Appelo *et al.* (1998) mettent également en évidence l'importance des échanges cationiques entre Ca, Mg, Na et K à la surface des oxyhydroxydes de fer et entre Ca, Mg, Na, K et H sur la matière organique, dans la composition chimique de l'eau qui lessive des formations riches en calcite et pyrite.



1.3 - Caractéristiques des effluents du drainage minier

Les débits des effluents miniers sont très variables. Ils dépendent du site (dimensions, caractéristiques des roches), de ses caractéristiques hydrologiques (dimensions du bassin versant, rapport ruissellement/ infiltration) et du climat (température, pluviométrie, ...).

Les caractéristiques physico-chimiques des effluents du drainage minier dépendent de l'hydrodynamique et des paragenèse minérales locales. Elles varient donc fortement d'un site à l'autre (Monterroso et Macias, 1998). On classe généralement les effluents en fonction de leur pH. La compilation de données réalisée par Brady *et al.* en 1997 (dans Rose et Cravotta, 1998) sur un ensemble de mines de charbon en Pennsylvanie montre que le pH a une fréquence de distribution bimodale (fig. 1.4).

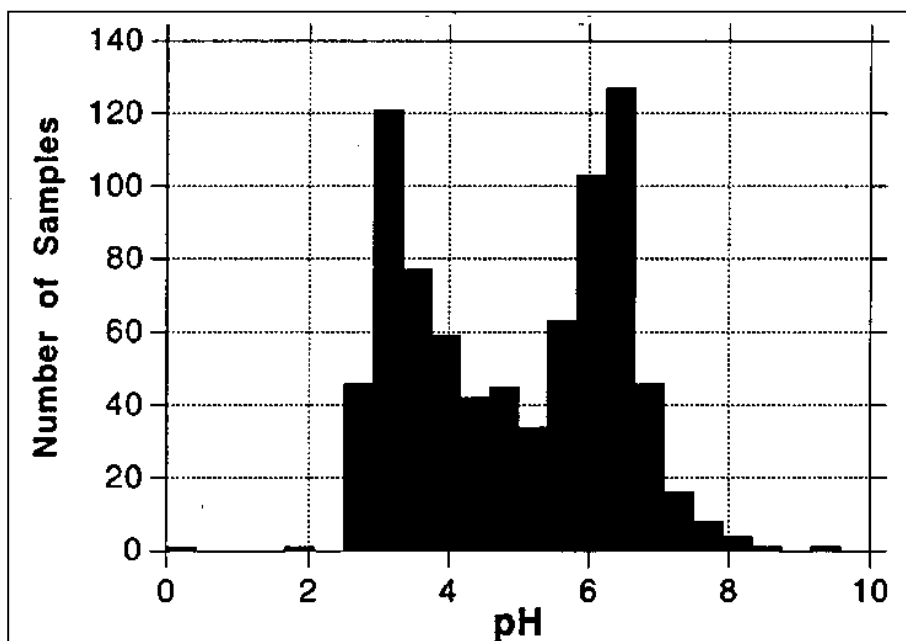


Figure 1.4. Distribution du pH dans les mines de charbon de Pennsylvanie (d'après Brady *et al.*, 1997 dans Rose et Cravotta, 1998)

Ainsi, la plupart des échantillons sont distinctement soit acides (pH de 2.5 à 4) soit proches de la neutralité (pH de 6 à 7), et seuls de rares effluents ont un pH compris entre 4 et 6. Brady *et al.* (1998) définissent l'acidité de la solution comme la quantité de base forte nécessaire pour neutraliser toute l'acidité générée par la roche. L'alcalinité de la solution est la masse totale de bases fortes réellement disponibles dans le milieu par litre d'eau. L'alcalinité nette correspond à la différence entre l'alcalinité et l'acidité. Ses trois paramètres sont exprimés en mg de CaCO_3 par litre d'eau. A l'inverse du pH, la distribution de l'alcalinité nette se fait de manière unimodale avec un pic entre -100 et + 100 mg/l de CaCO_3 (fig 1.5). Elle décroît généralement avec le pH, avec quelques exceptions cependant, et de manière non-linéaire (Rose et Cravotta, 1998). On retrouve donc l'opposition entre DMA et DMN.

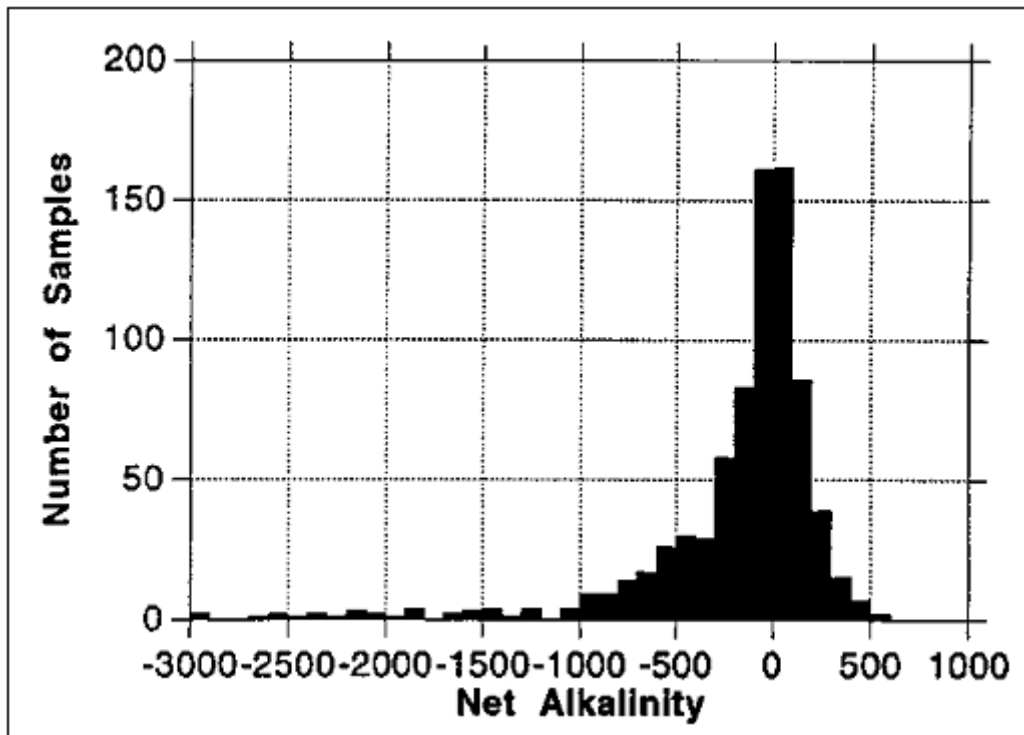


Figure 1.5. Distribution de l'alcalinité dans les mines de charbon de Pennsylvanie (d'après Brady *et al.*, 1997) dans Rose et Cravotta (1998)

La synthèse bibliographique réalisée par Banks *et al.* (1997) met également en avant la différence entre les mines dont les effluents ont un pH acide (DMA) et les mines dont l'eau présente un pH proche de la neutralité (DMN). Généralement, les premières ont une composition chimique marquée par de fortes concentrations en Fe, Mn et Al et, dans les cas les plus extrêmes, en divers métaux lourds et éléments toxiques (tableau 1.2). Dans le second cas HCO_3 et SO_4 sont les anions dominants (Smith et Brady, 1998) et Ca, Mg et Na présentent des concentrations élevées comparativement à Fe et/ou Al, plus réduits (tableau 1.3). Les quantités de Fe et Mn peuvent être élevées, respectivement supérieures à 2 et 5 mg/l (comme pour la mine de Largentière (tableau 1.4)). Le DMN est principalement connu et étudié dans le cadre de mines de charbon (Rose et Cravotta, 1998 ; Younger, 2001) mais on recense quelques études de mines métalliques concernées par le DMN, comme la mine de Plomb de Largentière, France (Schmitt et Combes, 1996). De même, le calcaire carbonifère du Derbyshire a été longtemps exploité pour le plomb et les fluorures (galène et fluorite). Malgré la présence de minéraux tels que la sphalérite, la barite, la pyrite et la chalcopryrite, les effluents de la mine de Meerbrook Sough y ont un pH neutre et de faibles concentrations en plomb (tableau 1.3). Ceci traduit les réactions de dissolution de la calcite, abondante dans le site (Banks *et al.*, 1997). La neutralisation de l'acidité du DMA entraîne une diminution de la solubilité des métaux lourds. Les effluents du DMN sont donc, de manière générale, faiblement chargés en métaux.

Dans le cas de mines de charbon, les effluents acides présentent essentiellement de fortes concentrations en SO_4 , Fe, Al et Mn. En général, les mines métalliques contiennent et libèrent une plus grande variété de métaux (tableau 1.2). Leurs effluents présentent d'importantes concentrations en SO_4 , Fe, Al et Mn, et aussi, selon les

cas, en Zn, Cu, As (fréquent lorsque le gisement contient de l'arsénopyrite), Cd, Cr, Pb, Sb, Co, Ni, Sr ou encore U, et plus rarement en Li ou Hg (mercure). L'acidité développée par le DMA entraîne également la dissolution d'éléments alcalins comme le calcium, le magnésium, le sodium ou le potassium.

Tableau 1.2. Caractéristiques des effluents du DMA issus : (a) de la mine de charbon de Witbank, Afrique du Sud (Bell *et al.*, 2001), (b) de la mine de charbon de Baads Bing east, Ecosse (Younger, 2001), (c) de la mine d'étain de Wheal Jane, Angleterre (Banks *et al.*, 1997) (d) de la mine de cuivre et zinc de Chessy, France (Brunet, 2000), et (e) de la mine d'or de Lopérec, France (Brunet, 2000)

Paramètre	Unité	(a) Mine de Witbank	(b) Mine de Baads Bing east	(c) Mine de Wheal Jane	(d) Mine de Chessy	(e) Mine de Lopérec
pH		1.8 - 3.0	2.8	2.5 - 3.7	2	5.5
Cond.	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	2930 - 4710	3350	1640 - 8440		
TDS	mg.l^{-1}	2082 - 4844				
Ca	mg.l^{-1}	76 - 186	407			
SO ₄	mg.l^{-1}	1440 - 3250	3077		3000 - 5000	10 - 50
Fe	mg.l^{-1}	128 - 248	550	94 - 2162	300 - 1500	6 - 8
Al	mg.l^{-1}	84 - 124	80		100 - 200	
Mn	mg.l^{-1}	9.3 - 18	6.3		6 - 11	0.5 - 1.5
Mg	mg.l^{-1}	31 - 90	32			
Na	mg.l^{-1}	65 - 399	19			
K	mg.l^{-1}	8	7			
Zn	mg.l^{-1}		0.4	98 - 1541	300 - 600	
Cu	mg.l^{-1}			4.5 - 44	50 - 200	
As	mg.l^{-1}					0.2 - 1.5
Cd	mg.l^{-1}			0.13 - 4.8		

Tableau 1.3. Caractéristiques des effluents de DMN issus : (a) de la mine de plomb et fluorures de Meerbrook Sough, Derbyshire (Banks *et al.*, 1997), (b) de la mine de plomb de Largentière, France (Schmitt et Combes, 1996) (c) de la mine de charbon de Polkemmet, Ecosse (Chen *et al.*, 1999)

Paramètre	Unité	(a) Mine de Polkemmet	(b) Mine de Largentière	(c) Mine de Meerbrook Sough
pH		7.1 - 7.30	6.3	7.2
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	990 - 1200		580
Ca	mg.l^{-1}	91.5 - 110	576	86
HCO ₃ ⁻	mg.l^{-1}		131	262
SO ₄ ²⁻	mg.l^{-1}	248 - 266	1875	57
Fe	mg.l^{-1}	1.6 - 2.2	60	< 0.0005
Al	$\mu\text{g.l}^{-1}$		<0.01	
Mn	mg.l^{-1}	0.7 - 2.23		
Mg	mg.l^{-1}	55.0 - 55.6	87.5	
Na	mg.l^{-1}	91 - 101	22.3	
K	mg.l^{-1}	19 - 20.4	11	
Cl	mg.l^{-1}	15.8 - 17	7.97	
Zn	mg.l^{-1}		104	0.338
F	mg.l^{-1}			0.68
Ba	mg.l^{-1}			0.07
Cu	mg.l^{-1}			0.0009
Cd	mg.l^{-1}			0.0016
Pb	mg.l^{-1}			0.017

La mine d'Iron Mountain en Californie (Etats-Unis) réunit toutes les conditions favorables à l'acidification : une formation géologique très riche en pyrite, une multitude de galeries et de chambres d'où le minerai a été extrait depuis 1860, l'effondrement de certaines chambres d'extraction, une aération importante, des phénomènes d'infiltration de l'eau et la présence d'une population bactérienne acidophile importante. Les effluents de cette mine ont une acidité extrême puisque les pH relevés sont négatifs (jusqu'à -3.6). Ces valeurs, habituellement

mesurées en laboratoire ont été largement confirmées (Nordstrom *et al.*, 2000). Les principales caractéristiques de ces effluents sont fournies dans le tableau 1.4. Elles font de ce site le cas le plus aigu de DMA observé.

Le drainage minier apparaît dès le début de l'exploitation ou à la suite de la fermeture du site. Dans ce second cas, l'identification du phénomène ne se produit qu'au moment du débordement, soit, parfois, quelques années après l'arrêt des pompages d'exhaure. Dans le cas de la mine métallique de Largentière en Ardèche (France), une pollution importante en métaux a été repérée au niveau d'une source située en aval des anciens travaux près de cinq ans après l'arrêt de l'exploitation. Les études réalisées sur ce site ont montré que cette pollution était issue d'un phénomène de drainage minier associé à l'exploitation de la mine (Schmitt & Combes, 1996). En général, une atténuation naturelle du drainage minier se produit après plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'années. Parfois l'épuisement rapide de la source de sulfure ou la modification des conditions hydrogéologiques permettent une atténuation naturelle du phénomène au bout de quelques années (Berger *et al.*, 2000).

**Tableau 1.4. Quelques caractéristiques des effluents de la mine de Iron Mountain.
Californie, Etats-Unis (Nordstrom *et al.*, 2000)**

Paramètre	
pH	-3.6
Métaux dissous (total)	200 g.l ⁻¹
SO ₄	760 g.l ⁻¹

1.4 - Les impacts du drainage minier

En provoquant la dégradation de la qualité de l'eau superficielle et/ou souterraine, le drainage minier a un impact sur tous les systèmes en relation directe ou indirecte avec cette eau : écosystèmes aquatiques, communautés végétales riveraines et usagers de l'eau.

1.4.1 - L'impact environnemental du drainage minier

Les écosystèmes aquatiques sont les premières cibles du drainage minier. Ils sont étudiés à travers l'évolution des populations de macro-invertébrés benthiques dont les caractéristiques (nombres d'espèces, espèces dominantes, densité de population) sont modifiées par la contamination. Leur mobilité réduite voire le mode de vie fixé de certaines espèces en font de bons indicateurs des conditions locales. Les poissons, sensibles à une grande variété de facteurs de stress, sont également utilisés comme indicateurs de pollution. Dépendant du réseau trophique pour leur reproduction, leur croissance et leur survie, ils intègrent les effets nocifs de stress complexes et variés affectant d'autres composantes de l'écosystème aquatique. Leur position au sommet de la chaîne alimentaire aquatique et le fait qu'ils soient consommés par l'homme rend toute contamination préoccupante. En outre, leur grande mobilité constitue un désavantage majeur pour la surveillance environnementale (@Environnement Canada, 1996).

La plupart des organismes sont tolérants à des gammes limitées de pH. Les pH inférieurs à 5 entraînent des perturbations de l'équilibre en ions sodium et chlorure dans le sang des animaux (Earle et Callaghan, 1998) et augmentent la perméabilité à l'eau des branchies des poissons. Lorsque le pH est en deçà du seuil inférieur de tolérance, variable selon les espèces, des problèmes de respiration et de régulation de la pression osmotique entraînent la mort de ces organismes. La mouche de mai est l'insecte aquatique le plus sensible au pH (Earle et Callaghan, 1998). La mortalité des poissons apparaît à partir de pH inférieurs à 5. La concentration d'ions hydrogène détermine souvent la solubilité des espèces métalliques et, par conséquent, est reliée à la toxicité des effluents.

Les effluents du DMA peuvent contenir des ions aluminium en solution et de l'aluminium chimiquement lié sous forme d'argile ou d'autres particules de silicate d'alumine. La solubilité de l'aluminium dépend du pH, et est minimum pour un pH compris entre 5.7 et 6.2. Des trois métaux majeurs présents dans le DMA, l'aluminium est le plus toxique. En effet, son action se conjugue aux effets du pH pour augmenter la perte des ions sodium dans le sang et les tissus des animaux aquatiques. Lorsque le pH est inférieur à 5.5 et que la concentration en

aluminium dissous dépasse 0.5 mg/l, tous les poissons et la plupart des macro-invertébrés meurent. L'aluminium est le plus toxique pour les poissons à des pH compris entre 5.2 et 5.4. Les précipités d'aluminium peuvent également être toxiques pour les macro-invertébrés et les poissons.

Tout comme l'aluminium, le fer se présente sous diverses formes et se combine avec une grande variété d'ions. Sa toxicité est difficile à déterminer dans la mesure où de fortes concentrations en fer ne peuvent être observées qu'à de bas pH, le fer précipitant à des pH supérieurs à 3.5. Bien que les précipités de fer recouvrent souvent les corps des macro-invertébrés benthiques, ils apparaissent moins toxiques que les précipités d'aluminium. De nombreuses espèces sont en effet observées dans des eaux alcalines possédant de grandes quantités de précipités de fer.

Le manganèse est un élément persistant, i.e. : *qui ne précipite que lorsque le pH devient supérieur à 10*. Il peut donc être transporté sur de longues distances à partir de la source de pollution. Sa toxicité n'est que peu étudiée, dû sans doute au fait qu'il est systématiquement associé au fer et à l'aluminium reconnus comme particulièrement toxiques pour la vie aquatique.

Les métaux lourds tels que le zinc, le cadmium, le nickel et le cuivre ainsi que les éléments traces comme l'arsenic, les cyanures, le mercure et le plomb sont toxiques pour les poissons et les macro-invertébrés benthiques même à de très faibles concentrations. Ils se concentrent dans les sédiments, les algues marines et les macrophytes en aval des sites miniers et contaminent progressivement les populations benthiques. Ces derniers constituent à leur tour une voie de transfert vers les poissons. Ces éléments s'accumulent dans les tissus musculaires et hépatiques des invertébrés benthiques et des poissons et peuvent entraîner la mort de ces organismes.

La plupart des effluents miniers contiennent des matières en suspension, habituellement formées d'un mélange de silicates, d'oxydes, de carbonates et de sulfates. Celles-ci peuvent causer une mortalité importante chez les poissons en obstruant leurs branchies, en altérant leur habitat, en contaminant les sédiments ou en réduisant la pénétration de la lumière dans les eaux réceptrices.

Les composés azotés peuvent être présents dans les effluents miniers. En effet, le nitrate d'ammonium est le composant le plus important (60-95%) de l'agent explosif (ammonium nitrate/fuel oil : ANFO) utilisé dans la plupart des exploitations minières récentes, et est également contenu (40%) dans les explosifs à base de nitroglycérine employés dans les mines de métaux. L'ammoniac non ionisé est le composant toxique de l'ammoniac. Les nitrates et nitrites sont également largement répandus dans les eaux de drainage minier. Bien qu'ils soient des éléments nutritifs essentiels de la végétation aquatique, la présence de nitrates en quantités excessives provoque une prolifération des plantes qui entraîne la mort des poissons par manque d'oxygène. On assiste à l'eutrophisation du cours d'eau ou du lac. A une concentration de 6000 mg/l, les nitrates plus nitrites montrent une toxicité aiguë pour la truite arc-en-ciel et cette concentration s'abaisse à 10 mg/l pour les œufs de ces mêmes truites (@Environnement Canada, 1996).

L'émission d'effluents riches en métaux et au pH acide entraîne une détérioration de la qualité de l'eau et des sédiments. Cette altération progressive de leur habitat entraîne des changements dans la communauté des macro-invertébrés benthiques et des poissons : la biodiversité diminue (fig. 1.6), les populations sont réduites et les espèces pollu-tolérantes sont favorisées. L'impact du drainage minier sur les écosystèmes aquatiques varie graduellement en fonction des conditions physico-chimiques locales (composition chimique des effluents, débit, dilution, conditions climatiques locales, taille et capacité tampon du flux récepteur). De par ses caractéristiques physico-chimiques (acidité, concentration élevée en métaux), l'impact du DMA est beaucoup plus marqué que celui du DMN et peut entraîner jusqu'à l'élimination de toute vie aquatique.

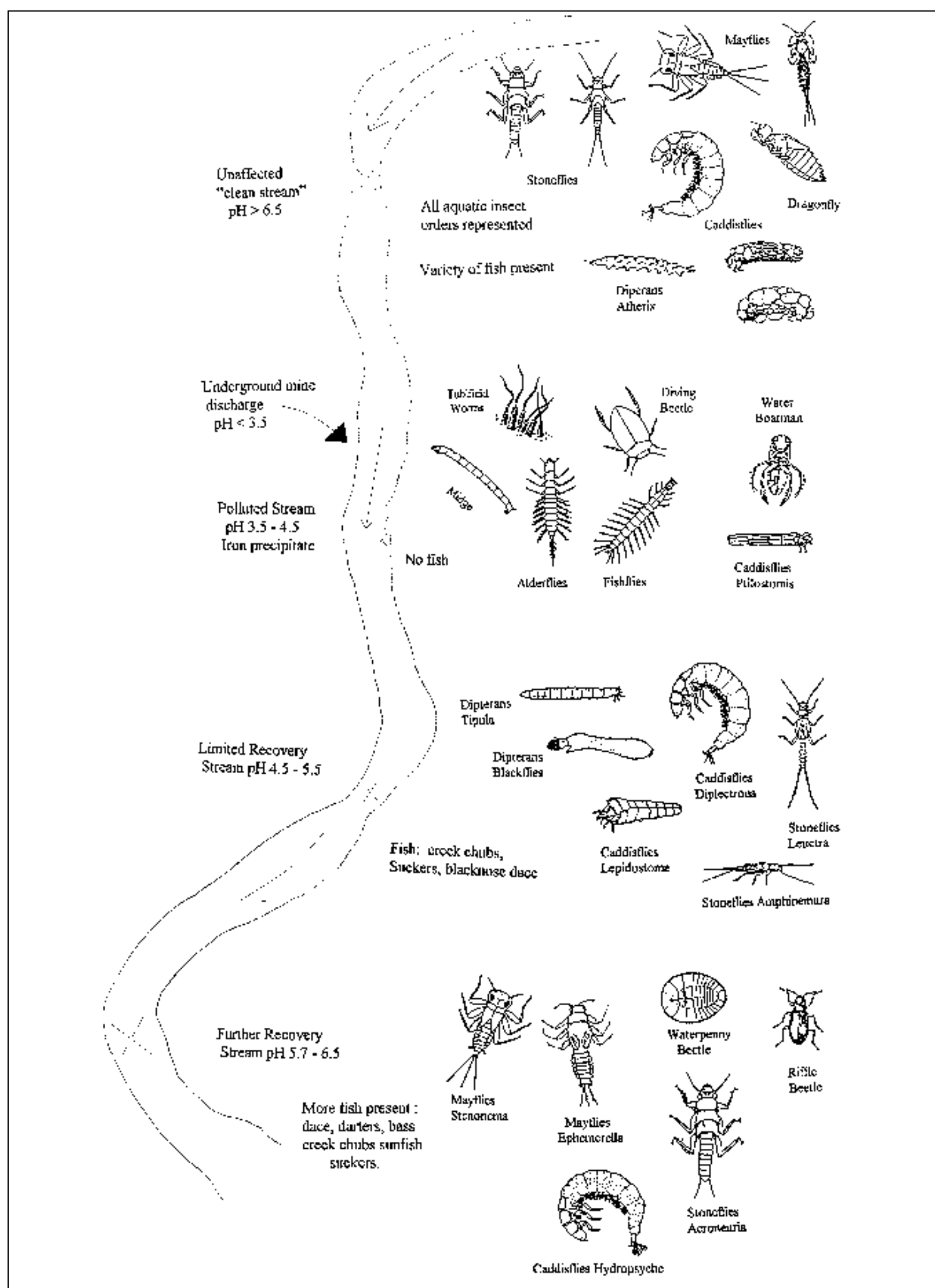


Figure 1.6. Répartition des macro-invertébrés et des poissons dans des zones sous influence variable d'effluents du DMA (Earle et Callaghan, 1998)

Le DMA peut également dégrader les communautés végétales riveraines en entraînant la mort d'espèces d'arbres non tolérantes à l'acidification du sol. Il constitue également un préjudice au paysage par l'impact visuel des précipitations de couleur rouille qui lui sont généralement associées.

1.4.2 - Conséquences du drainage minier sur les usages de l'eau et les infrastructures

Le second impact majeur du DMA est la remise en cause des usages de l'eau en aval des sites miniers, comme l'alimentation en eau potable, les bases ludiques, l'irrigation, la pêche et l'utilisation industrielle de l'eau. L'acidité des effluents miniers entraîne la corrosion des infrastructures minières et des équipements.

Les systèmes d'alimentation en eau potable sont soumis à une législation stricte afin d'éviter tout risque pour la santé des consommateurs. Aussi, conformément à la demande de la Commission Européenne (directive 91.692), l'appréciation de la qualité de l'eau porte sur 42 paramètres. Le tableau 1.5 présente les concentrations maximales admissibles (CMA) ou les concentrations minimales requises (CMR) en France ainsi que les valeurs-guides définies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour l'alimentation en eau potable. Ces dernières sont, en permanence, soumises à des études et réactualisées pour tenir compte de l'évolution des connaissances. Toujours élaborées sur la base de considérations sanitaires, elles sont en général moins sévères que les valeurs fixées par l'Union Européenne qui ne sont pas nécessairement des normes de santé publique mais prennent également en compte les facteurs organoleptiques et les effets de fortes concentrations en éléments sur les infrastructures de distribution de l'eau. Nous ne détaillerons que les impacts des éléments potentiellement générés par les drainages miniers.

Les valeurs imposées pour les paramètres organoleptiques reposent essentiellement sur des critères d'esthétique et de confort sans signification sanitaire directe. La turbidité constitue néanmoins un excellent indicateur de qualité générale, d'efficacité des éventuels traitements et de conservation dans les réseaux de distribution. La température peut être considérée comme un paramètre organoleptique. Cependant, son augmentation accélère les réactions chimiques et favorise les développements microbiens.

Le pH n'a pas de signification sanitaire directe, mais une acidité trop élevée traduit une eau instable et donne lieu à des phénomènes de corrosion. D'après l'OMS, à partir de 400 mg/l, les sulfates confèrent à l'eau un goût salé et accélèrent la corrosion des canalisations métalliques. Ils auraient un effet purgatif au delà de 1000 mg/l. Le magnésium, le potassium et le calcium sont des éléments essentiels au métabolisme de l'homme et leur excès n'a pas d'effets négatifs connus sur la santé aux concentrations généralement observées. Magnésium et potassium peuvent néanmoins accélérer la corrosion des canalisations et permettre ainsi une mise en solution de métaux. Le magnésium confère un goût amer à l'eau par combinaison avec les sulfates, et le potassium donne un goût salé à l'eau par combinaison avec les chlorures. Par ailleurs, une eau trop calcique peut accélérer un entartrage des conduites d'eau et des appareils ménagers. L'excès de sodium risquerait de favoriser l'hypertension, même si la corrélation entre l'ingestion de sodium et l'hypertension ne fait pas l'objet d'un consensus scientifique. Une quantité trop élevée de solides totaux dissous peut avoir un effet laxatif, des effets sur le système cardio-vasculaire et être toxique pour les femmes enceintes. Une quantité supérieure à 1000 mg/l est corrosive.

Le fer et le manganèse sont des éléments essentiels de la nutrition humaine. Leur présence peut par contre être gênante car elle donne à l'eau une couleur jaune à orangée (fer) ou noirâtre (manganèse), provoquer des dépôts d'hydroxyde, donner un goût métallique désagréable et tâcher le linge.

Les métaux sont généralement des poisons du métabolisme. Par conséquent, ils constituent le risque associé au drainage minier le plus important pour l'homme. Si la surveillance des eaux destinées à l'alimentation humaine exclut, *a priori*, les risques d'intoxication par ingestion directe, une intoxication indirecte via la consommation de poissons est possible, notamment chez les populations de pêcheurs. Chez l'homme, les métaux sont stockés dans la plupart des tissus mous, particulièrement dans le foie et les reins, mais aussi dans les os. Pour la plupart, leur demi-vie dans le corps humain est longue (30 ans pour le cadmium). Les effets d'une exposition de longue durée sont détaillés dans le tableau 1.6.

Les nitrites sont dangereux pour la santé car ils peuvent réduire l'hémoglobine du sang et provoquer la méthémoglobinémie du nourrisson. Les nitrates peuvent être réduits en nitrites dans l'appareil digestif et constituer alors un risque pour la santé.

Tableau 1.5. Concentrations maximales admissibles (CMA), concentrations minimales requises (CMR) et concentrations maximales recommandées par l'OMS pour l'alimentation en eau potable.

(Sources : @Ministère de la santé, France ; @Organisation Mondiale de la Santé)

	Paramètres	Unité	CMA ou CMR	Valeurs-guides de l'OMS
Paramètres Organoleptiques *TCU : True Colour Unit	couleur		20 mg/l Pt	15 TCU*
	turbidité	NTU	4	5
	odeur et saveur	dilut.	2	
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle eaux	température	°C	25	
	pH		9,5 et CMR 6.5	
	sulfates	mg/l	250	250
	magnésium	mg/l	50	
	sodium	mg/l	150	200
	potassium	mg/l	12	
	Solides totaux dissous (TDS)	mg/l		1000
Substances indésirables	aluminium	mg/l	0.2	0.2
	résidus secs	mg/l	1500	
	nitrate	mg/l	50	
	nitrite	mg/l	0,1	
	ammonium	mg/l	0,5	1.5
	chlorures	mg/l		250
	azote kjeldhal	mg/l	1	
	oxydabilité	mg/l O2	5	
	hydrocarbures	µg/l	10	
	phénols	µg/l C6H6OH	0,5	
	agents de surface	µg/l	200	
	fer total	µg/l	200	300
	manganèse	µg/l	50	100
	phosphore	mg/l	5	
	fluor	µg/l	1500	
	cuivre	µg/l		1000
	zinc	µg/l		3000
Substances toxiques	argent	µg/l	10	
	arsenic	µg/l	50	
	cadmium	µg/l	5	
	cyanures	µg/l CN	50	
	chrome	µg/l	50	
	mercure	µg/l	1	
	nickel	µg/l	50	
	plomb	µg/l	50	
	antimoine	µg/l	10	
	sélénium	µg/l	10	
	hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	µg/l	0,2	
Pesticides	pesticides par substance individualisée	µg/l	0,1	
Paramètres microbiologiques	coliformes totaux	n/100ml	0	
	coliformes fécaux	n/100ml	0	
	streptocoques fécaux	n/100ml	0	
	clostridium sulfitoréducteurs	n/20ml	1	
Paramètres s'appliquant uniquement aux eaux adoucies	dureté (pour eaux adoucies)	°F	CMR*: 15	
	alcalinité (pour eaux adoucies)	°F	CMR*: 2,5 22,52,25r	

En conclusion, le drainage minier s'accompagne d'une mise en solution d'éléments plus ou moins néfastes pour la santé humaine, corrosifs pour les infrastructures et les canalisations. La solubilisation des métaux lourds accrue dans le cas d'un DMA représente le danger majeur pour la santé humaine du fait des possibles intoxications par voie indirecte.

Tableau 1.6. Principaux effets sur la santé humaine des métaux observés dans le drainage minier.

Elément	Effet sur la santé humaine
Arsenic – As	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Aux faibles doses contenues dans l'eau : risques de cancers de la peau, affection des muqueuses (rhinites, gingivites, ...), atteintes sanguines (anémie, ...) et digestives (gastro-entérites, atteintes hépatiques, ...) ⊗ Absorption quotidienne de 3 à 6 mg ou absorption d'une dose de 70 à 180 mg : poison mortel
Cadmium - Cd	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Exposition chronique : altérations de l'appareil digestif, des poumons et surtout des reins
Chrome – Cr	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Cr (VI) : risque cancérogène important pour les embryons et fœtus. ⊗ Cr (III) : effets toxiques non démontrés. ⊗ Intoxications chroniques : altérations du tube gastro-intestinal
Cobalt - Co	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Exposition chronique : ralentissement de l'activité de la glande thyroïde, et conséquences sur le système nerveux. Possibilités de cardiomyopathies.
Mercure – Hg	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Exposition chronique : altérations du système nerveux et des reins. Toxique pour les enfants et les fœtus.
Nickel – Ni	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Le Ni lui-même n'est pas toxique mais certains composés organiques le sont, comme le nickel tétracaarboyle, et possèdent un fort potentiel allergène et mutagène.
Plomb – Pb	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Exposition chronique : effets toxiques sur le système nerveux central et périphérique. Risque de développer le saturnisme chez les enfants. Troubles de la reproduction, insuffisances rénales et encéphalopathies chez l'adulte, à fortes doses.
Zinc – Zn	<ul style="list-style-type: none"> ⊗ Troubles digestifs et nausées ⊗ L'ingestion de chlorure de zinc peut entraîner des lésions caustiques sérieuses du tube digestif

1.4.3 - Le traitement des effluents : le coût financier du drainage minier

Pour que puissent être préservés l'environnement, la santé humaine, les usages industriels et les infrastructures, le traitement des effluents avant leur rejet dans l'environnement est indispensable. Au delà du coût de l'exploitation minière en temps que telle, il faut donc prendre en compte les frais associés à la réhabilitation des sites miniers dans les calculs de prix et de rentabilité de ces ressources.

Au Canada, on recense au moins 10000 mines abandonnées dont l'association minière du Canada estime à 6 milliards de dollars le coût de la restauration (@Winfield *et al.*, 2002). Une récente publication de l'US Environmental Protection Agency révèle que l'activité minière de l'ouest des Etats-Unis est responsable à elle seule de la contamination de plus de 40% des cours d'eau. La réhabilitation du seul site minier de Summitville, dans le Colorado, est estimée à 170 millions de dollars. Un demi million d'exploitations minières abandonnées ont été identifiées sur 32 états américains et leur restauration pourrait coûter entre 35 et 70 milliards de dollars aux contribuables américains (Troly, 1996 ; @Winfield *et al.*, 2002). En Australie, le coût annuel du traitement des DMA est estimé à 0.1 milliard de dollars (Brunet, 2000).

Le drainage minier, et particulièrement le DMA, représente donc un problème environnemental et de santé publique mais aussi un fardeau financier d'une durée indéterminée pour les opérateurs miniers, les personnes chargées de la réhabilitation et finalement pour la communauté.

2 - LE BASSIN FERRIFERE LORRAIN : UN CAS ORIGINAL DE DMN

2.1 - Le bassin ferrifère lorrain (BFL)

2.1.1 - Situation géographique

Le bassin ferrifère lorrain (BFL) est localisé sur la bordure est du bassin parisien. Le gisement lorrain s'étend sur environ 100 km du nord au sud, depuis la frontière luxembourgeoise où il affleure, jusqu'à Nancy, et sur une largeur qui varie de 10 à 30 km, des côtes mosellanes jusqu'à la Woëvre marécageuse. L'anticlinal de Pont-à-Mousson provoque une rupture de la minéralisation, scindant l'horizon en deux bassins d'importance inégale (fig. 1.7) : (i) au nord, le bassin de Briey-Longwy, d'une superficie de 1300 km² et (ii) au sud, le bassin de Nancy, d'une superficie de 380 km². Le gisement lorrain n'a pas subi de plissement après sa formation, ce qui le rend assez régulier. Il est néanmoins coupé par quelques failles importantes qui créent des décalages d'une centaine de mètres et amenuisent certaines couches jusqu'à les faire disparaître. Trois failles principales s'individualisent nettement et divisent le bassin de Briey en 3 unités structurales majeures orientées nord-est/sud-ouest (fig. 1.7) : (i) le bassin "Nord", (ii) le bassin "Centre" et (iii) le bassin "Sud". Quelques réservoirs miniers de moindre importance s'individualisent également selon les limites des concessions minières.

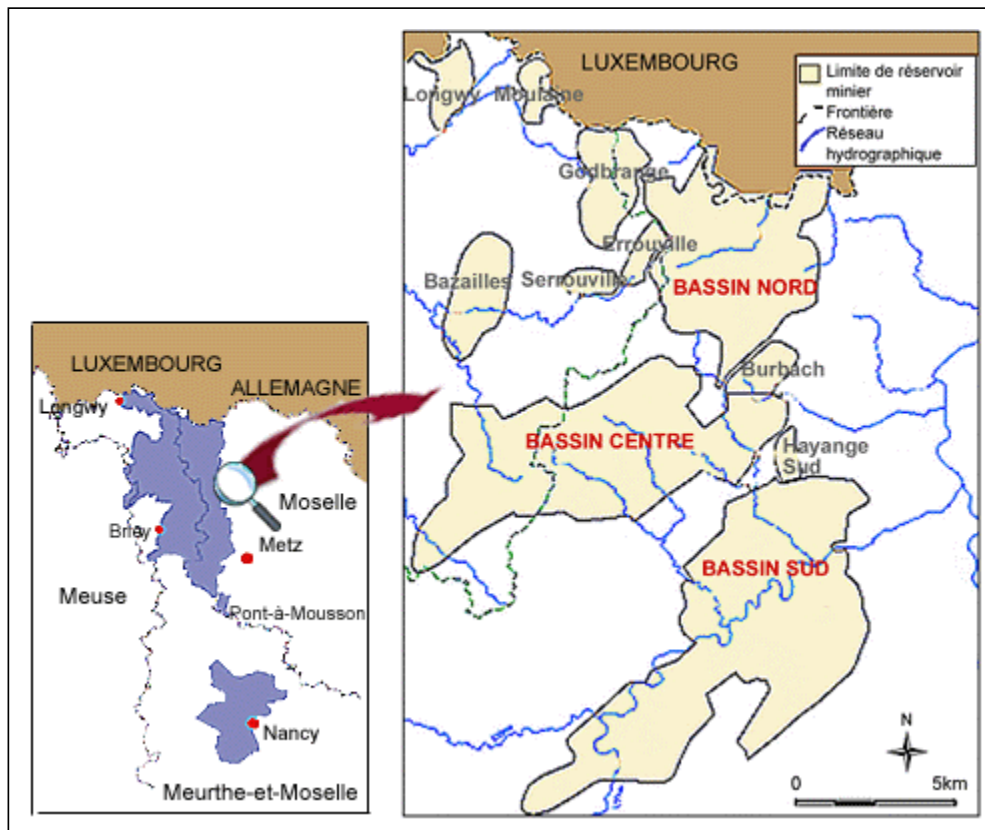


Figure 1.7. Situation géographique du Bassin Ferrifère Lorrain

2.1.2 - Géologie

Le gisement ferrifère a une structure subtabulaire avec un pendage moyen de 2 à 3% vers le sud-ouest. Sa puissance décroît de 65 m au Nord à moins de 10 m au Sud, avec une valeur moyenne de 40 m (Montagne *et al.*, 1992). Daté de l'Aalénien (Lias supérieur), il repose sur le Toarcien inférieur et moyen, formé des schistes cartons à sa base puis des marnes à *Septaria*. Il est surmonté par 5 à 25 m de marnes micacées, aussi dénommées "couche savon" par les mineurs. Au-dessus se trouvent les calcaires du Dogger : calcaires marneux à *Cancellophycus* et calcaires du Haut-pont (10 à 30 m) du Bajocien inférieur, puis la formation

calcaire à grosses oolites et débris d'encrines, polypiers, etc. (40 à 80 m) du Bajocien moyen. Le Bajocien supérieur comprend, de la base au sommet, les marnes de Longwy (3 à 5 m), l'oolithe de Jaumont (12 à 20 m), les calcaires et marnes de Gravelotte (15 à 30 m) et l'oolithe de Doncourt (0 à 15 m). Le Bathonien inférieur et moyen est constitué des marnes à Térébratules (5 m), des caillasse à Anabacia (7 m) et se termine par l'épaisse formation marneuse et peu perméable des marnes à Rhynchonelles (60 m) (fig. 1. 8).

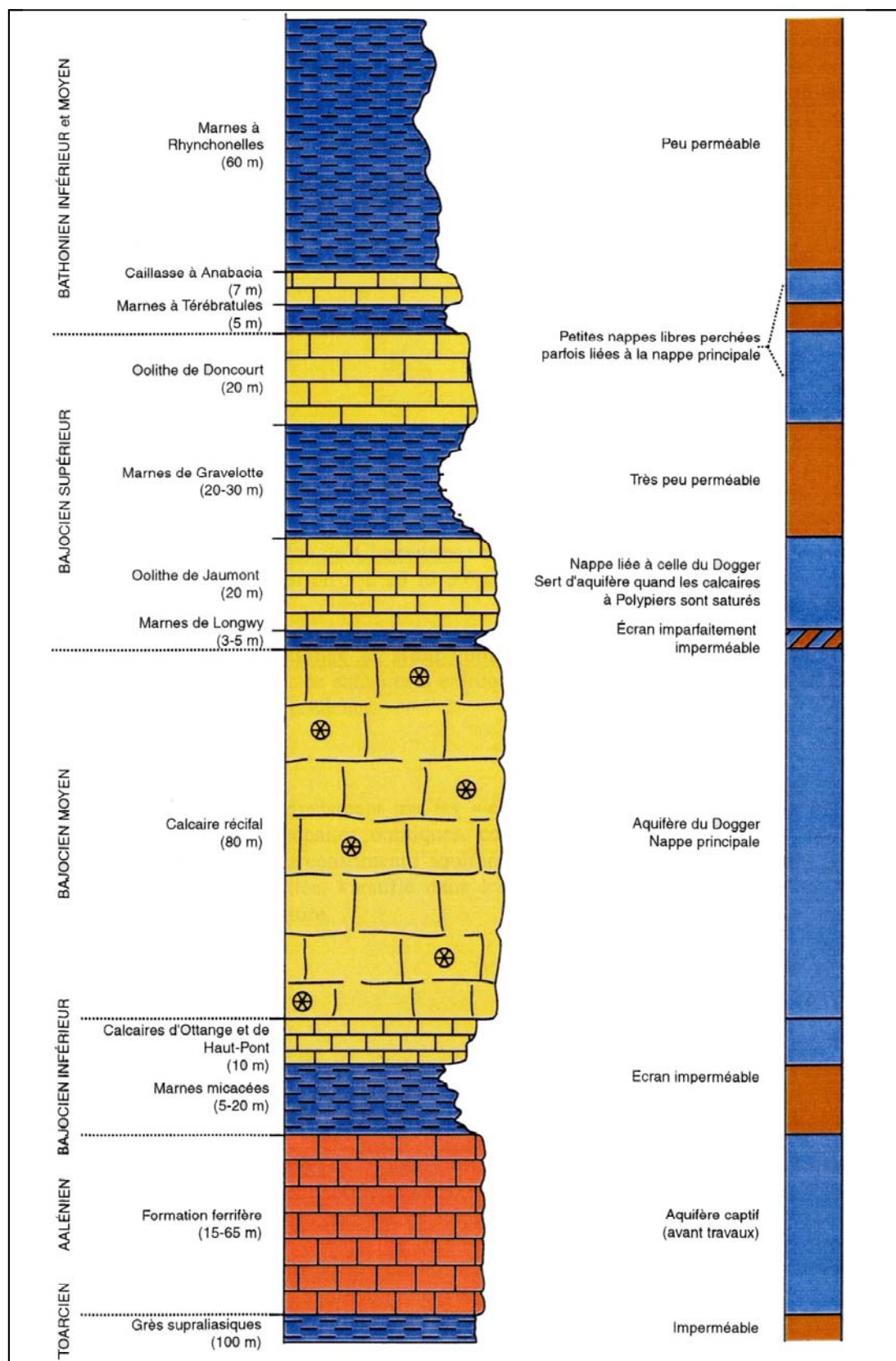


Figure 1.8. Coupe stratigraphique schématique (Kimmel, 2000)

La formation ferrifère est constituée d'une alternance de calcaires ferrugineux, le minerai exploité, et de couches moins riches en fer appelées communément "intercalaires marneux" (fig. 1.9). Ces derniers sont en fait formés d'une succession de siltites argileuses et carbonatées s'organisant en rythmes décimétriques à pluri-décimétriques et dont la composition est alternativement plus argilo-silteuse ou plus calcaire. Le faciès minéralisé a une teneur en fer relativement faible, de 30 à 35 %, qui lui a valu le qualificatif de "minette". Il se présente sous la forme d'une superposition de faisceaux de 2 termes ferrugineux et carbonaté, intimement associés et à litage oblique : (i) une ferri-arénite riche en fer et oolithes ferrugineuses et (ii) une bio-calcirudite plus riche en calcaire et renfermant des fragments de coquilles (Grgic, 2001). Le passage d'un faciès marneux au faciès minéralisé sus-jacent se fait progressivement par un intermédiaire métrique ou "pied de couche". Un niveau de calcaire coquillier grossier ou "crassin" sépare parfois le minerai de l'intercalaire marneux. La formation ferrifère s'organise ainsi en une suite de séquences sédimentaires négatives, c'est-à-dire dont la granulométrie augmente de la base au sommet (fig. 1.9). Chaque séquence correspond à un cycle de transgression-régression du niveau marin : la base marneuse de la séquence correspond à un environnement de sédimentation plus profond et plus calme (zone infratidale) que le sommet (zone intertidale). Le crassin, terme ultime de la séquence lorsqu'il existe, correspond à un dépôt de plage (Bubenicek, 1970 ; Lopes, 2002).

Les fortes teneurs en carbonates de la formation ferrifère (20 à 50 % de calcite, en masse) représentent un pouvoir tampon potentiel pour l'acidité produite par l'oxydation de la pyrite lors de l'exploitation de la mine.

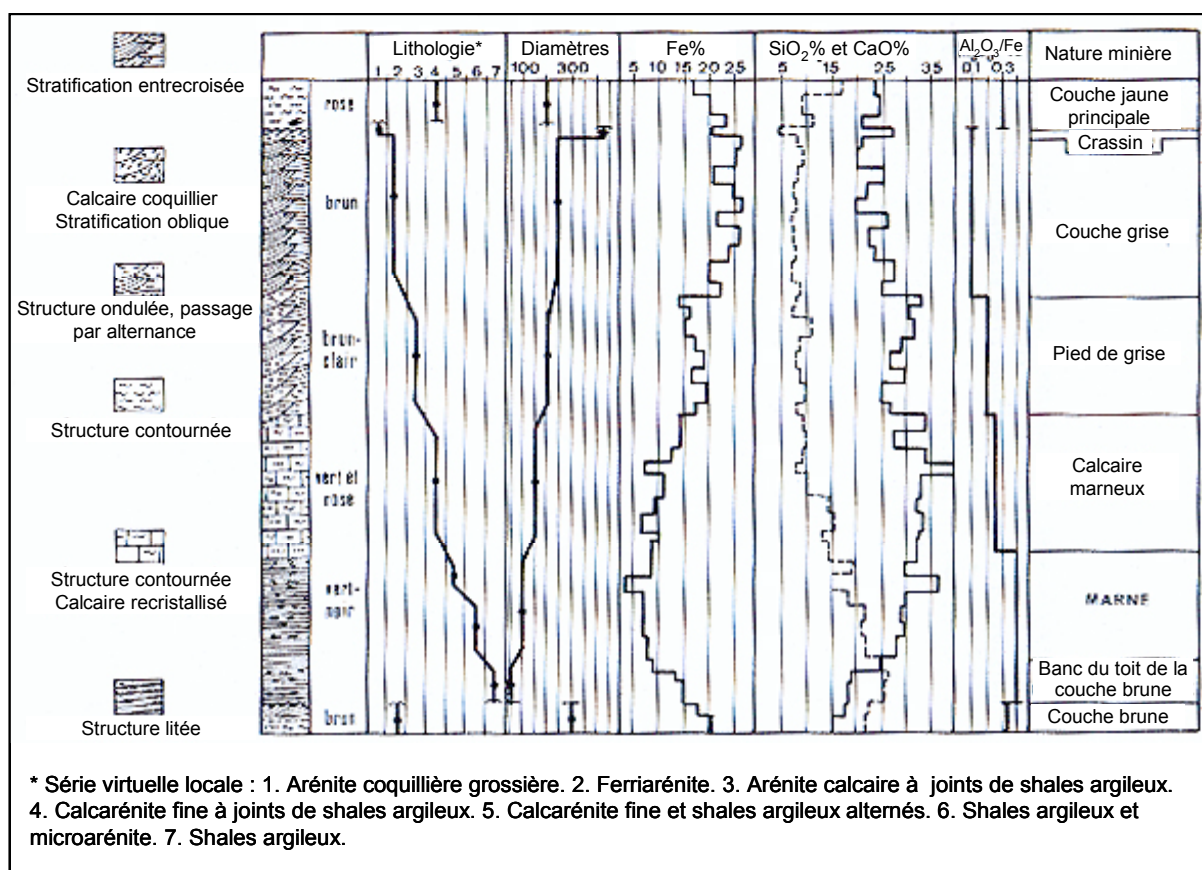


Figure 1.9. Coupes et courbes lithologiques, granulométriques et chimiques de la séquence de la Couche Grise à Tressange (Bubenicek, 1970)

2.1.3 - L'exploitation

Neuf couches minéralisées ont été dénombrées sur la totalité du BFL (Maubeuge, 1955) et distinguées par des noms de couleur, du mur au toit : les couches verte, noire, brune, grise, jaune principale, jaune sauvage, rouge principale, rouge moyenne et rouge supérieure. La puissance individuelle de ces couches varie de 2 à 10 m et rarement plus de deux ont été exploitées par concession.

Du 17^{ème} au 19^{ème} siècle les exploitations étaient de type artisanal. Menées à partir de l'affleurement de la couche, elles s'enfonçaient progressivement en laissant des piliers résiduels de soutien, de formes et de tailles très variées. Les blocs de stériles étaient ensuite empilés pour soutenir le toit, remblayant ainsi partiellement les galeries. En 1893 apparaît, pour la première fois en Meurthe-et-Moselle, la technique des chambres et piliers qui voit son essor après la première guerre mondiale (Montagne *et al.*, 1992). Dans un premier temps, après avoir divisé la zone à exploiter, on trace un réseau de galeries parallèles appelées traçages, creusées dans le minerai en place et qui délimitent des piliers longs contre les galeries. Dans un deuxième temps, on récupère ces piliers longs situés entre les galeries par l'opération du dépilage qui laisse des piliers résiduels. Enfin, on torpille les piliers résiduels afin de provoquer la chute du toit, c'est le foudroyage (fig. 1.10). Cette méthode permet de détruire 85 à 90% de la couche. Le foudroyage n'a été mené que sous les zones inoccupées. En effet, l'effondrement contrôlé du toit qui l'accompagne se traduit par un affaissement des terrains qui se propage jusqu'en surface à plus ou moins longue échéance. Dans les cinq ans, les terrains sont naturellement compactés et on n'observe plus de mouvement décelable en surface (Grgic, 2001). Sous les zones d'habitation, une extraction partielle a été imposée aux exploitants par le service des mines du bassin lorrain. Le foudroyage n'a donc pas été pratiqué et des piliers de soutien de taille plus importante (10 à 25 m d'épaisseur) ont été laissés afin de supporter l'ensemble du recouvrement jusqu'au jour. Ces zones forment des stots de protection. Les zones foudroyées et les stots de protection se répartissent de manière quasi égale dans le BFL.

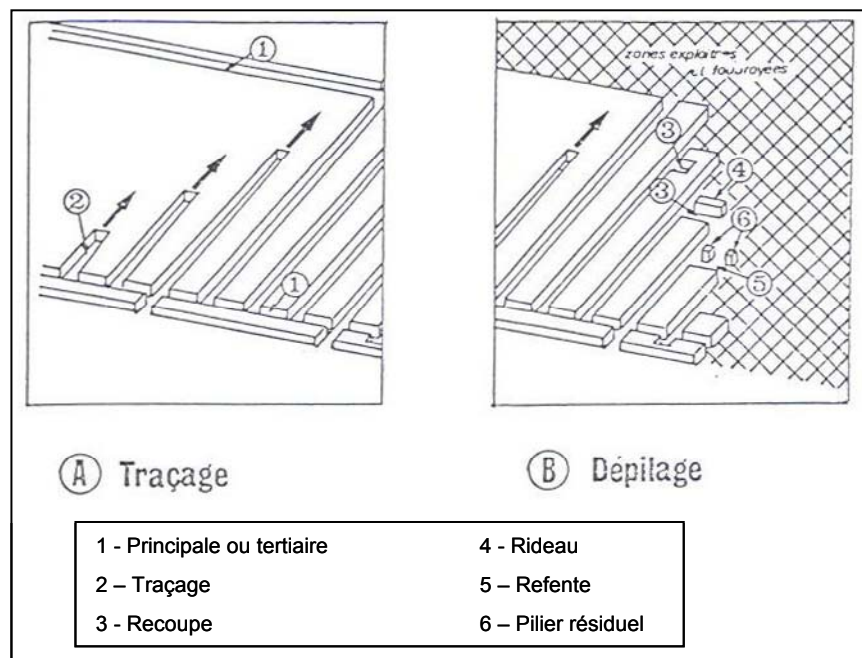


Figure 1.10. La méthode d'exploitation par traçage et dépilage (d'après Hervé, 1980)

2.1.4 - Hydrogéologie et hydrologie

L'alternance calcaire-marne qui caractérise le Bajocien-Bathonien forme un système d'aquifères superposés, séparés par des écrans plus ou moins étanches. Avant l'exploitation minière, on distingue ainsi trois ensembles aquifères (fig. 1.10) :

- un aquifère indépendant au sein de la formation ferrifère, isolé vers le bas par les argiles du Toarcien et séparé des aquifères supérieurs par l'écran imperméable des marnes micacées,
- un aquifère formé par les calcaires récifaux et faciès associés du Bajocien inférieur et moyen, et surmonté par les marnes de Longwy formant un écran imperméable ; c'est l'aquifère le plus important,
- enfin, l'oolithe de Jaumont constitue le troisième aquifère, limité à son sommet par les marnes de Gravelotte.

En fait, l'étude des aquifères et de leur mode d'alimentation menée par Le Nir en 1973, a démontré que l'oolithe de Jaumont n'était pas réellement un aquifère indépendant. Il serait en relation avec l'aquifère inférieur, les marnes de Longwy ne formant qu'une barrière semi-étanche. Le calcaire de Jaumont n'apparaît que comme

une zone de transit des eaux vers les calcaires récifaux, cheminement que les marnes de Longwy ne font que ralentir. L'oolithe ne sert donc d'aquifère que lorsque les calcaires récifaux sont saturés.

L'écoulement des eaux de surface est conditionné par la nature des affleurements et la tectonique. Ainsi, on note de nombreux petits ruisseaux drainés par la rivière Orne au sud-ouest, où affleurent des marnes imperméables, tandis qu'au nord-est, où les affleurements sont calcaires, l'infiltration est forte et les cours d'eau sont rares et encaissés. Ils prennent naissance soit dans la zone de transition entre marnes et calcaires, soit sur des failles (la Fensch sur la faille de Fontoy, la Crusne sur la faille de Crusne, l'Othain et le Woigot sur la faille de Mont-Bonvillers). Les cours d'eau suivent principalement trois directions de faille, ce qui explique les coudes brusques des rivières (Kang, 1991). L'exutoire principal du bassin est l'Orne. Les dolines, gouffres, vallées sèches, ... qui existent dans les zones d'affleurement indiquent une circulation karstique.

2.2 - Les conséquences de l'exploitation minière sur l'eau

2.2.1 - Hydrogéologie

L'exploitation minière a entraîné la fracturation et la destruction partielle du niveau imperméable des marnes micacées, permettant à l'eau des calcaires du Dogger de s'écouler jusqu'aux galeries minières. L'eau drainée par les galeries était pompée afin de permettre la poursuite de l'activité. L'exhaure moyenne annuelle a ainsi été évaluée pour les dernières années entre 150 et 250 millions de mètres cubes sur l'ensemble des bassins, hors drainage gravitaire (Vaute *et al.*, 2003b). Ce prélèvement a modifié les équilibres naturels, tant pour le milieu souterrain que pour les écoulements superficiels. On a ainsi assisté à une déconnexion hydraulique entre la nappe principale du Dogger et les nappes des niveaux calcaires supérieurs, devenant "perchées". Certaines de ces petites nappes ont même disparu du fait de la fracturation de leur soubassement imperméable par les travaux miniers, entraînant la disparition de certaines sources et l'assèchement du cours amont de certaines rivières. Le rejet massif de l'eau d'exhaure dans les cours d'eau voisins a conduit à l'inverse à une augmentation artificielle de leur débit. Une petite partie de cette ressource facilement disponible était également utilisée pour l'alimentation en eau potable (AEP) et l'usage industriel.

En raison de l'abandon progressif des extractions de minerai depuis une dizaine d'années, les pompages d'exhaure ont été arrêtés progressivement depuis 1993 dans le bassin Centre et depuis 1995 dans le bassin Sud. L'arrêt de l'exhaure a entraîné l'ennoyage des galeries minières et de la base du Dogger. Le remplissage s'est achevé pour le bassin Sud (resp. Centre) en octobre 1998 (resp. mars 1999) quand l'eau a commencé à couler aux points de débordement. Le système a atteint un nouvel équilibre hydrodynamique où les infiltrations d'eau pluviale alimentent l'aquifère karstique du Dogger, lui-même drainé par le réseau de galeries minières. Les réservoirs débordent par d'anciennes descenderies aménagées à cet effet et, secondairement, par des exutoires naturels (réactivation d'anciens exutoires ou apparition de nouvelles sources) (fig. 1.13). Ceci se traduit par une excellente continuité hydraulique entre les différents points de mesure des niveaux piézométriques de chaque bassin. Le battement maximal du niveau du réservoir Sud est de l'ordre de 1 m, contre presque 7 m pour le réservoir Centre (Vaute *et al.*, 2003b).

2.2.2 - Qualité de l'eau

- **Pendant l'exploitation et lors de l'ennoyage**

L'eau du Dogger, qui alimente les réservoirs miniers, présente de faibles concentrations en $\text{SO}_4 \approx 18 \text{ mg/l}$, $\text{Ca} \approx 100 \text{ mg/l}$, $\text{Na} \approx 3 \text{ mg/l}$, $\text{Mg} \approx 8 \text{ mg/l}$, $\text{K} \approx 0.9 \text{ mg/l}$, $\text{Mn} < 5 \text{ } \mu\text{g/l}$ et $\text{B} < 100 \text{ } \mu\text{g/l}$ et possède un pH moyen de 7.6.

L'eau d'exhaure contient en moyenne 200 mg/l de sulfate (Hervé, 1980). Son stockage est réalisé dans des galeries creusées dans le minerai (albraques) ou dans des secteurs dépilés (elle est alors en contact avec les roches de l'intercalaire marneux effondré). En 1980, Hervé a réalisé une étude sur l'évolution de la teneur en sulfate de l'eau dans ses deux types de stockage. Il n'apparaît aucune augmentation significative de la salinité

de l'eau stockée dans les albraques, de même que dans l'eau ayant séjourné pendant plusieurs années dans des puits ou des galeries noyées, situées hors des circuits de drainage. Dans ces deux cas, l'eau baigne le minéral. A l'inverse, l'ennoyage de zones partiellement foudroyées, où les roches des intercalaires marneux sont abondamment représentées, se traduit par l'apparition de plus fortes teneurs en sulfate (tableau 1.7). Hervé en conclut que les niveaux marneux sont les principaux responsables de l'évolution chimique de l'eau.

Tableau 1.7. Teneurs en sulfate de l'eau dans les deux types de stockage

Réservoir	Site	Durée de séjour	SO ₄ (mg/l)	pH
Mine du Paradis (22.12.1975 et 30.01.1976)	Quartier 02	1 an	190	7.6
	Puits, vers le réservoir n°4	Secteur abandonné depuis 20 ans	239	7.6
	Galerie noyée, Vers le réservoir n°4		251	7.9
			239	7.6
Sainte-Marie	stot	1 an	340	-
Hayange Nord	Zone foudroyée	-	815	-
Angevillers	Zone foudroyée	1-2 ans	700	-

Suite à l'ennoyage des bassins Sud et Centre, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) et la Direction Régionale de l'Environnement de Lorraine (DIREN) ont engagé des actions de prévention et de protection de la ressource en eau et, à cet effet, ont mandaté le BRGM, dans le cadre de ses actions de service public, pour effectuer un suivi en continu des eaux souterraines du BFL. Ce réseau de surveillance est en constante évolution depuis sa création. A la fin de l'année 2002, il comprenait 12 puits miniers ou forages et 7 points de débordements réels ou potentiels qui ont fait l'objet d'un suivi quantitatif et qualitatif. Il apparaît que l'eau des réservoirs miniers s'est enrichie en SO₄, Ca, Na, Mg, K, Mn et B lors de l'ennoyage (tableau 1.8). La conductivité, qui est une mesure globale de la quantité d'ions en solution, augmente fortement et dépasse la valeur guide pour l'AEP - *Alimentation en Eau Potable* - égale à 400 µS/cm (fixée par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001). Les concentrations en sulfate, sodium, magnésium, manganèse, bore dépassent presque systématiquement les Concentrations Maximales Autorisées (CMA) (valeur-guide pour le bore) tandis que les concentrations en calcium, bicarbonate, chlorure et nitrate leur restent inférieures. En ce qui concerne le fer, le potassium et l'ammonium, les teneurs mesurées dans les bassins ne dépassent que très ponctuellement les CMA. Parmi les éléments toxiques, seul le nickel a été détecté en concentration significative. Néanmoins, les concentrations médianes ne sont supérieures aux CMA qu'en 2 points particuliers (Chevillon et Amermont III).

**Tableau 1.8. Qualité de l'eau des réservoirs miniers ennoyés au moment du débordement
(d'après Vaute et al., 2003)**

	pH	Cond. (µS/cm)	SO ₄ (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
Valeurs extrêmes	6.8 – 7.8	2000 - 6100	1300 - 2900	140 - 1000	130 - 520	225 - 500	380 - 680
	Cl (mg/l)	K (mg/l)	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)	B (µg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)
Valeurs extrêmes	30 - 100	5 - 18	50 - 5000	20 - 800	350 - 2800	0.1 – 3.5	0.1- 5

Par ailleurs, le suivi réalisé en parallèle sur la nappe du Dogger a montré des teneurs correspondant aux valeurs habituelles de l'eau souterraine emmagasinée dans cette roche : globalement, la qualité de l'eau du Dogger est stable. On observe localement une contamination de certains forages selon la proximité d'une source de contamination et le contexte hydrogéologique. Une contamination assez généralisée est également observée dans les bassins Sud et Centre et se traduit par un enrichissement en sulfate, sodium et magnésium dont les teneurs respectives peuvent atteindre localement 900 mg/l, 150 mg/l et 100 mg/l. La conductivité augmente également jusqu'à 2000 µS/cm. Cette contamination se fait de manière indirecte, par infiltration des cours d'eau eux-mêmes pollués par les rejets de soutien d'étiage. La contamination par remontée d'eau d'ennoyage n'a, à l'inverse, pas été observée. Ceci est cohérent avec la piézométrie des nappes qui indique des écoulements descendants du Dogger vers les réservoirs miniers (Vaute *et al.*, 2003b).

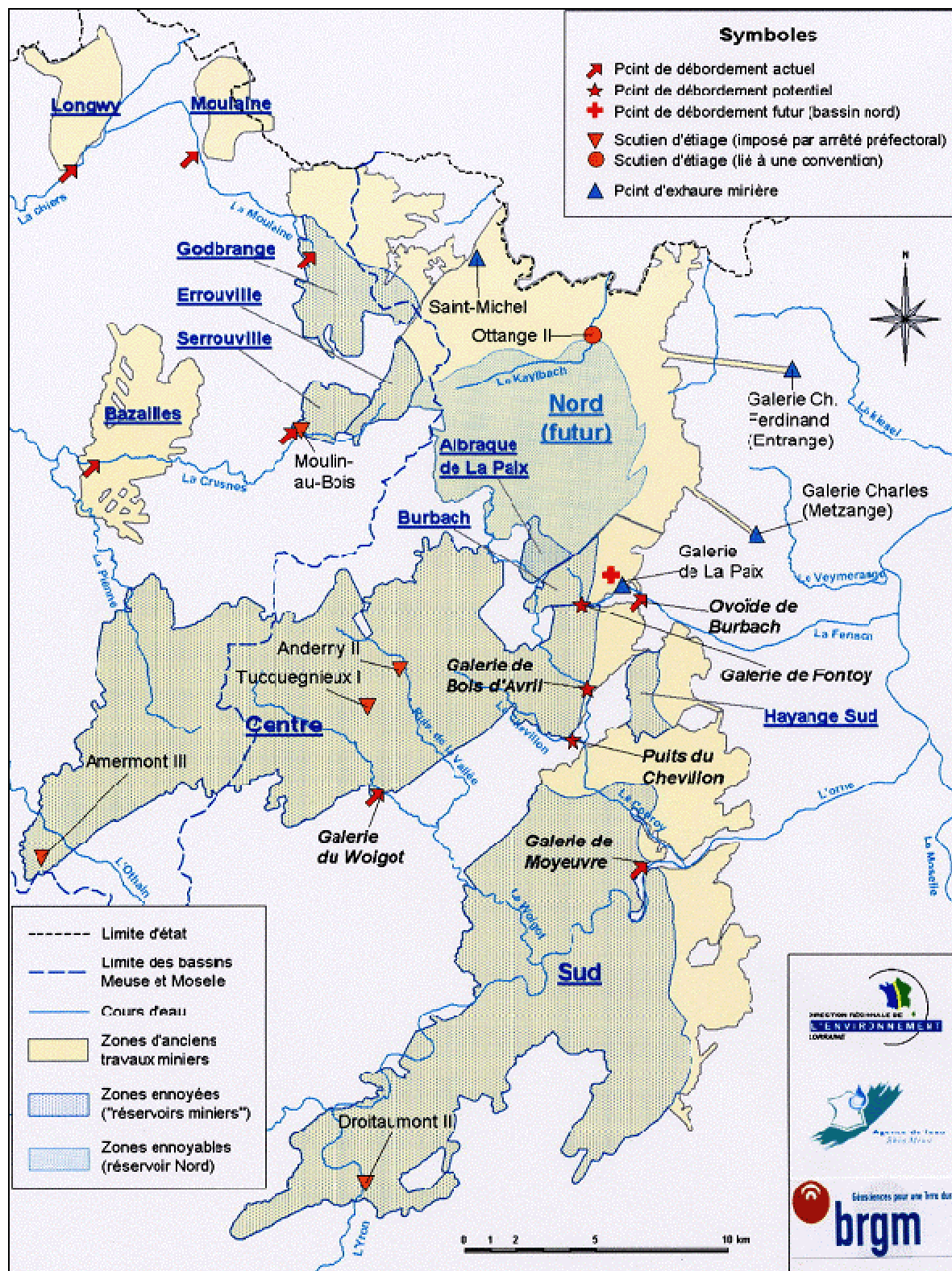


Figure 1.11. Points de débordement, de soutien d'étiage et d'exhaure minière (Vaute et al., 2003b)

- **Après l'ennoyage**

L'étude des mines ennoyées d'Angevillers, Hayange Nord et Sainte-Marie réalisée par Hervé en 1980 a montré que lorsque le niveau d'eau d'un réservoir minier reste constant, la dilution continue par les apports d'eau faiblement minéralisée de la nappe du Dogger provoque une décroissance naturelle de la concentration en sulfate de l'eau du réservoir. La mine de Saizerais, située dans le bassin de Nancy et ennoyée depuis 20 ans, confirme cette observation : alors que la concentration en sulfate de l'eau atteignait 1200 mg/l lors du

débordement en 1982, dès 1990 elle était de nouveau inférieure à la CMA (fig. 1.12).

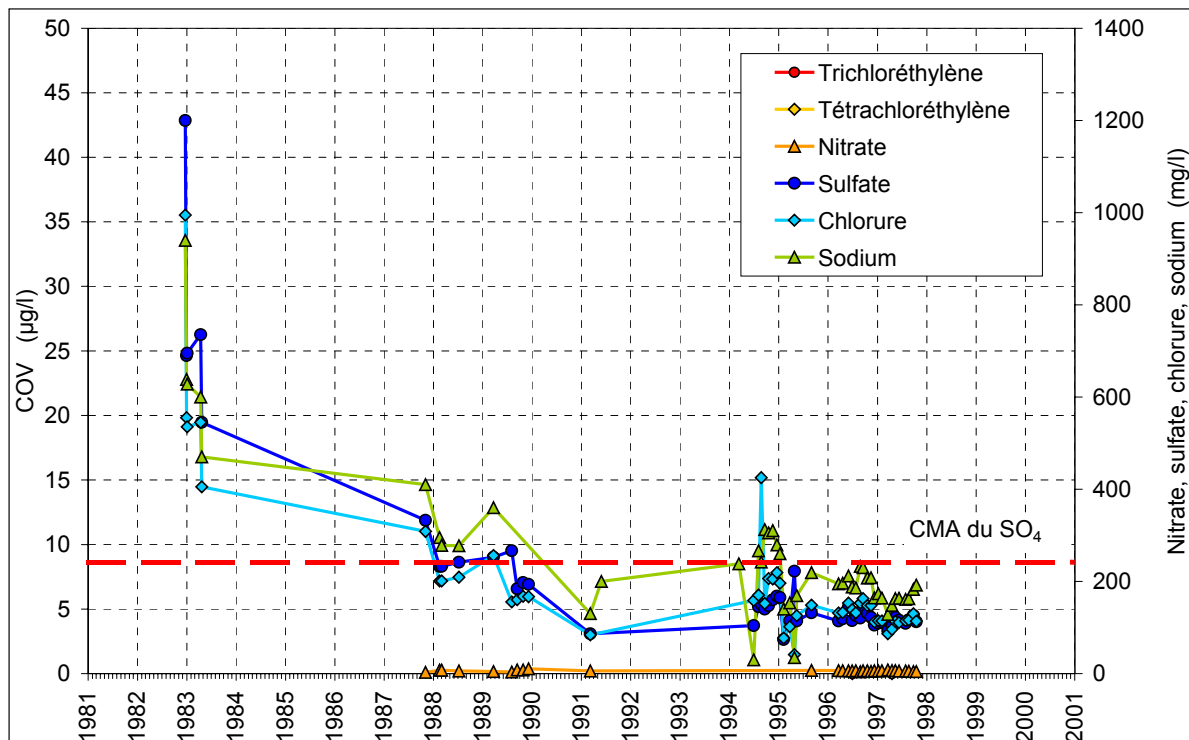


Figure 1.12. Evolution des concentrations au point de débordement et de surpompage (Vau de Chanot) (Collon et al., 2000).

COV : Composés Organiques Volatiles

La surveillance des eaux souterraines du BFL engagée depuis 1994 montre que, globalement, les concentrations en sulfate, sodium, magnésium, calcium, bicarbonate, chlorure et potassium augmentent après l'ennoyage des réservoirs, puis diminuent lentement avec le renouvellement d'eau du réservoir. Nous assistons ainsi depuis 1999 à une diminution progressive de la concentration de l'eau de débordement, de l'ordre de - 44% pour Roncourt 1, - 40% pour Droitaumont II, - 20% pour Paradis V et - 35% à la galerie de Moyeuve (Vaute et al., 2003b). On peut donc parler d'un phénomène de lessivage naturel du réservoir minier. Néanmoins, la concentration en sulfate de l'eau prélevée dans certains puits du réservoir Centre est stable depuis 4 ans. On peut supposer que les circulations hydrauliques ne concernent pas la totalité des bassins miniers et que subsistent plusieurs zones "d'eau morte" où l'évolution chimique de l'eau observée correspond à un état chimique stationnaire avec la roche encaissante. La concentration en bore est plutôt stable ou baisse légèrement au cours du temps, tandis qu'aucune tendance certaine d'évolution ne peut être notée en ce qui concerne le fer, le manganèse, l'ammonium et le nitrate.

3 - CONCLUSION

Alors que le DMN est principalement connu et étudié dans le cadre des mines de charbon, le pH proche de 7 de l'eau des réservoirs miniers lorrains fait du BFL un cas original de drainage minier neutre. La forte teneur en carbonates de la formation ferrifère et des niveaux géologiques situés au-dessus est à l'origine de ce phénomène.

L'eau des mines ennoyées du BFL se caractérise par de fortes concentrations en sulfate, sodium, magnésium, manganèse et bore qui la rendent impropre à l'utilisation industrielle et en rendent sa distribution pour l'AEP impossible, bien que ne présentant pas de danger pour les utilisateurs. Cependant, les observations réalisées sur des mines ennoyées, depuis plus de 20 ans, montrent que cette contamination tend à disparaître progressivement du fait du lessivage naturel des réservoirs. Cette décroissance se fait à un rythme propre à chaque réservoir minier que nous nous proposons de prévoir à l'aide d'un modèle hydro-chimique.

La première étape vers la construction d'un tel modèle est l'identification des mécanismes responsables de l'évolution chimique de l'eau pendant et au-delà de l'ennoyage. A cet effet, des expériences en laboratoire ont été engagées et un modèle reproduisant ces résultats expérimentaux a été construit.

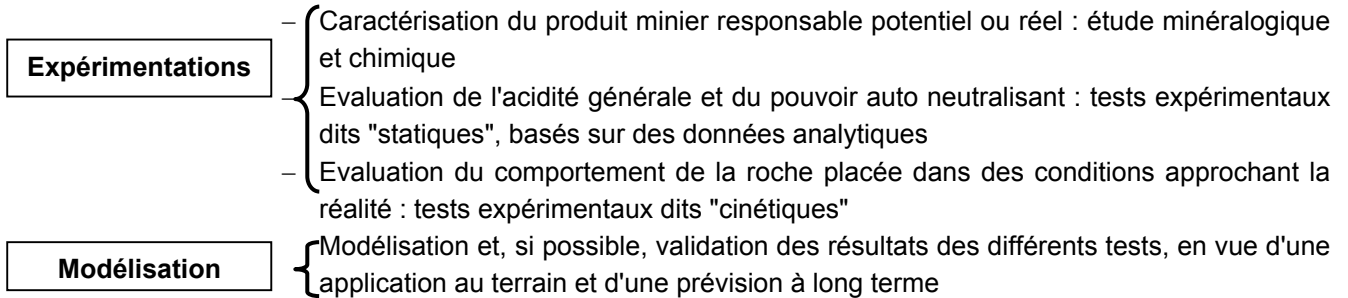
CHAPITRE 2

P

PRINCIPES ET METHODES

Comme l'a mis en évidence l'étude bibliographique sur le drainage minier, l'évolution chimique de l'eau lors de l'ennoyage d'une exploitation minière varie selon les caractéristiques géologiques, hydrologiques, climatiques et géomorphologiques du site considéré. La prévision des conséquences de l'arrêt des pompages d'exhaure sur la qualité de l'eau nécessite une étude spécifique du réservoir minier.

Afin de prévoir le risque de production d'eaux acides et de choisir la méthode la plus adaptée pour le réduire, différentes techniques et tests spécifiques ont été développés à travers le monde. D'une manière générale, on distingue quatre étapes principales qui peuvent être regroupées en deux grands types d'approche :



Nous nous sommes inspirés de ces quatre étapes et des techniques couramment employées afin de mettre en place une démarche spécifique adaptée aux conditions particulières du BFL.

1 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les expériences réalisées en 1980 par Hervé sur les niveaux géologiques exploités dans la concession de Valleroy (bassin Sud), minerais et toits compris, ont montré que les intercalaires marneux sont les principaux responsables de l'augmentation de la concentration en sulfate dans l'eau. Nous avons donc centré nos travaux sur ces niveaux géologiques.

1.1 - Echantillonnage

Pour que la caractérisation du drainage minier soit rigoureuse et précise, les échantillons doivent être représentatifs de toutes les unités géologiques et lithologiques, ainsi que de toutes les caractéristiques de forme (tailles des grains, ...) des matériaux présents sur le site (Downing, 1997). Du fait de la probable variabilité spatiale au sein de chaque unité, Steffen *et al.* (1989) (cités par Downing, 1997) préconisent un nombre minimum d'échantillons à prélever qui soit fonction de la masse de l'unité géologique considérée (fig. 2.1). Le choix de ces échantillons peut se faire selon différentes méthodes : un prélèvement ponctuel aléatoire, une loi de répartition linéaire des échantillons sur le massif, ou selon toute autre loi de distribution géostatistique.

Dans le BFL, seule la partie Nord du bassin de Briey est encore accessible en 2001. Trois couches minéralisées y ont été exploitées. La couche brune est la plus profonde. Juste au-dessus, se trouve la couche grise, qui présente un crassin, puis vient, ensuite, la couche jaune sauvage, que nous désignerons par jaune. Tout comme la grise, la couche jaune est séparée de l'intercalaire marneux supérieur par un crassin de puissance variable (0 à 50 cm) (fig. 2.2).

Le bassin Nord de Briey s'étend sur environ 5 km d'est en ouest et 7 km au maximum du nord au sud. Si l'on considère que l'épaisseur des intercalaires varie entre 7 et 10 m, cela représente un volume moyen de 350 millions de m³ par intercalaire. La masse volumique moyenne des intercalaires marneux étant de 2.6 g/cm³, chacun des trois intercalaires du bassin Nord à étudier représente une masse d'environ 9.1 10⁸ tonnes. Un échantillonnage conforme aux critères de représentativité énoncés ci-dessus nécessiterait donc le prélèvement d'au minimum 600 échantillons par intercalaire marneux. Cette campagne n'étant pas envisageable dans le cadre de la thèse, nous avons choisi de réaliser une étude qualitative.

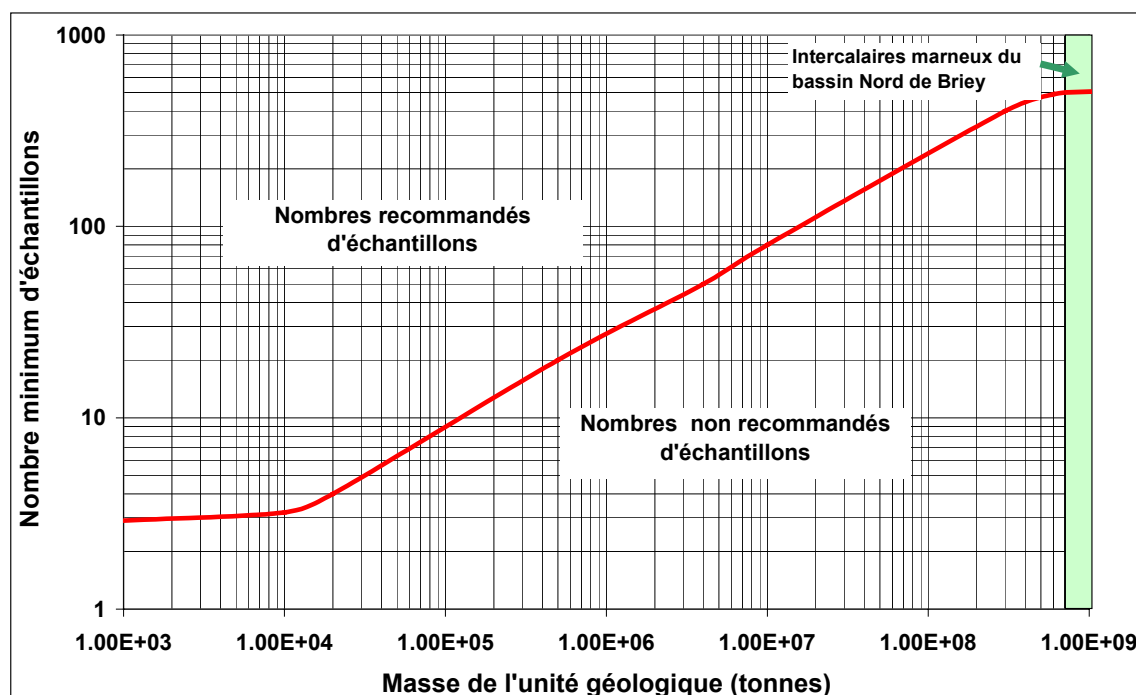


Figure 2.1. Courbe théorique du nombre minimum d'échantillons requis pour l'étude de chaque unité géologique identifiée sur un site minier (adapté d'après Steffen *et al.*, 1989 in ©Downing, 1997)

Dans une première campagne, douze échantillons d'environ 30-40 kg sont détachés directement au toit des couches ou au niveau des travers bancs. Plusieurs échantillons sont prélevés par couche, en des lieux distincts, dans le but d'évaluer la variabilité spatiale de composition minéralogique au sein d'un même niveau stratigraphique (Annexe II.1). Les échantillons d'un même niveau sont distants de 0.2 à 4 km. Chacun de ces échantillons fait l'objet d'une étude minéralogique complète comprenant l'observation de lames minces et sections polies au microscope à lumière transmise et réfléchie, une diffraction aux rayons X et une analyse chimique élémentaire. Les résultats seront développés dans le chapitre suivant.

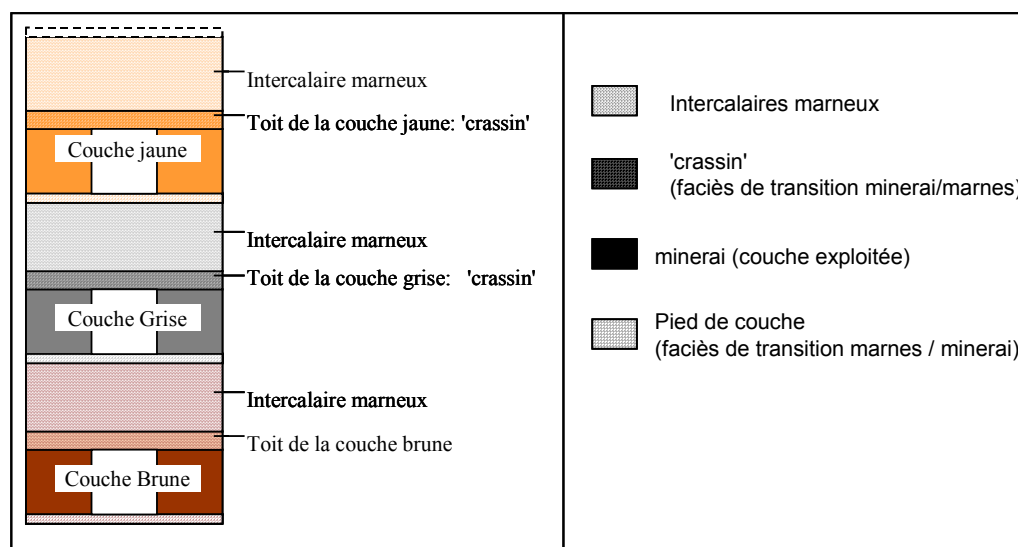


Figure 2.2. Lithologie simplifiée du bassin Nord

Dans une seconde campagne, treize échantillons sont pris au toit du "site pilote" (Annexe 2). Cette zone, destinée à des expérimentations *in situ* visant à évaluer l'effet de l'envoyage des galeries sur la stabilité de l'édifice minier, est localisée dans la couche brune (concession Ferdinand). Elle est délimitée par 8 piliers encadrant 2 piliers centraux et ses dimensions sont approximativement de 70 m de long sur 60 m de large. La distance séparant deux échantillons de ce site varie entre 10 m et 60 m. Ceci permet d'étudier la variabilité spatiale de composition minéralogique des échantillons à plus petite échelle.

Deux échantillons complémentaires sont prélevés dans l'intercalaire des couches brune et grise et ne font pas l'objet d'une étude minéralogique. Ils seront utilisés dans les essais de suivi de la composition des gaz (p. 51).



Figure 2.3. Prélèvement *in situ* de blocs du toit de la couche brune sur le futur site pilote (stot de Tressange)

Les échantillons sont détachés à l'aide d'une pince à purger (fig. 2.3). Ils sont transportés et stockés au laboratoire dans des sacs plastiques doublés et fermés. Ils sont broyés au concasseur à mâchoires puis tamisés (coupures à 50 mm, 40 mm, 21,5 mm, 20 mm, 10 mm et 5 mm) à l'usine Pilote du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) de l'ENSG. Le tableau 2.1 présente brièvement les échantillons.

Tableau 2.1. Présentation des échantillons prélevés dans le bassin Nord de Briey

Dénomination des échantillons	Nature (toit, travers banc...)	Situation lithologique	Localisation
TtB1	Toit (Tt)	Couche brune (B)	Concession Ferdinand ; Stot de Tressange pilier A
TtB2	Toit	Couche brune	Concession Ferdinand ; Stot de Tressange Secondaire 1
TtB3	Toit	Couche brune	Unité 62
TbBG1	Travers banc (Tb)	Brune -> Grise (BG)	Concession Ferdinand ; Stot de Tressange travers banc
TbBG2	Travers banc	Brune -> Grise	Concession de Tressange ; vers le soutirage
TtG2	Toit (= Crassin)	Couche grise (G)	Concession François/ Montrouge ; Secondaire 8
TbGJ1	Travers banc	Grise -> Jaune sauvage (GJ)	Concession Ferdinand ; Stot de Tressange
TbGJ2	Travers banc	Grise -> Jaune sauvage	Concession Ferdinand ; vers la salle des Pompes de Tressange
TbGJ3	Travers banc	Grise -> Jaune sauvage	Concession de Tressange / mine Montrouge v. Unité 22
TtJ1	Toit (= Crassin)	Couche Jaune sauvage (J)	Concession Ferdinand ; Stot de Tressange Secondaire 4
TtJ2	Toit (= Crassin)	Couche jaune sauvage	Concession de Tressange ; vers le soutirage Unité 22
TbJR	Travers banc	Jaune sauvage -> Rouge (JR)	Concession Ferdinand / mine Montrouge ; vers la salle des Pompes
GM04, GM05, GM06, GM07, GM08, GM09, GM10, GM11, GM12, GM13, GM15, GM16, GM17	Toit	Couche brune	<p>Site pilote</p> <p>Concession Ferdinand ; Stot de Tressange</p>
Echantillons complémentaires			
TbBG3	Travers banc	Brune -> Grise	Concession Ferdinand ; Stot de Tressange travers banc
TbBG4	Travers banc	Brune -> Grise	Concession Ferdinand ; Stot de Tressange travers banc

1.2 - Techniques d'étude du drainage minier

L'étude minéralogique des échantillons permet de connaître la teneur en sulfures, et notamment en pyrite, de la roche. Même si des teneurs importantes indiquent un risque de DMA, la présence de minéraux comme les carbonates peut conduire à un DMN par neutralisation du DMA. Les analyses chimiques sont donc insuffisantes pour prévoir la nature du drainage minier. Sous l'impulsion Nord Américaine, s'est développé un éventail de tests géochimiques identifiant le potentiel d'une roche pour le drainage minier acide.

1.2.1 - Tests géochimiques statiques

Les tests géochimiques dits "statiques" sont basés sur des données analytiques. On en distingue trois principaux :

- la mesure du pH et de la conductivité en pâte saturée (EC)
- le test d'aptitude à la production d'acidité nette (ABA ou NAPP)
- le test de génération d'acidité nette (NAG)

• Test EC

La mesure du pH et de la conductivité en pâte saturée, Saturated paste pH and conductivity (EC), est le plus simple des tests statiques. Il consiste à saturer en humidité un échantillon broyé à une maille inférieure à 1 mm en présence d'eau distillée jusqu'à obtention d'une pâte. Après une période d'équilibre de 12 à 24 h, si le pH est inférieur à 4, l'échantillon est considéré naturellement acide, sans qu'il soit nécessaire de faire le test ABA. Une conductivité supérieure à 2 mS.cm^{-1} traduit une grande quantité de constituants solubles.

Ce test est un indicateur préliminaire du pH *in situ* et de la réactivité immédiate des minéraux (Kania, 1998).

• Test ABA

Le test d'aptitude à la production d'acidité nette, Acid-Base Accounting (ABA) ou Net Acid Producing Potential test (NAPP), tient compte des sulfures et des minéraux alcalins susceptibles de réduire la production d'acidité. Le Potentiel Acide Maximum (ou Potentiel Acide - PA) représente l'acidité produite si tout le soufre de l'échantillon (supposé sous forme de pyrite) était oxydé en sulfate par l'oxygène. Il est exprimé en masse de calcite par unité de masse d'échantillon, c'est-à-dire la masse de calcite nécessaire pour neutraliser cette acidité. On obtient la formule suivante : $\text{PA (kg CaCO}_3\text{/t de produit)} = \text{\%soufre total} \times 31.25$.

La détermination du Potentiel de Neutralisation (PN) ou Capacité de Neutralisation de l'Acide (CNA) peut être réalisée selon plusieurs procédures. La plus simple est celle qui consiste à traiter l'échantillon avec un excès d'acide HCl 0.1N (2g pour 20 ml), à ajuster avec de l'eau désionisée à 120 ml, puis à titrer l'excès d'acide par NaOH 0.1N avec un point final de 8.4 (méthode de Sobek). L'acide consommé est transformé en équivalents de carbonate.

La valeur ABA, aussi dénommée Net Neutralization Potential (NNP), est la différence entre le PA et le PN : $\text{ABA (kg CaCO}_3\text{/t de produit)} = \text{PA} - \text{PN}$. On considère que si ABA est inférieur à $-5 \text{ kg CaCO}_3\text{/t de produit}$, alors le pouvoir de neutralisation est insuffisant. On peut aussi considérer le rapport PN/PA. En Colombie Britannique (Canada), la classification adoptée par les autorités considère comme producteurs d'acidité avec une forte probabilité les produits montrant un NNP inférieur à $-20.5 \text{ kg CaCO}_3\text{/t de produit}$ et PN/PA inférieur à 1.

Le test ABA est peu précis et n'indique pas la réactivité du matériau. Par ailleurs, il doit être interprété en fonction de la nature des sulfures présents et les défauts d'échantillonnage sont susceptibles d'en altérer les résultats.

- **Test NAG**

Le principe du test de génération d'acidité nette, Net Acid Generation test (NAG), est de déclencher simultanément les réactions d'acidification et de neutralisation sur un échantillon de roche grâce à l'ajout d'un oxydant puissant, comme le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . La réaction achevée, le pH de la solution correspond à la valeur NAG. Si NAG est inférieur à 4, la roche est un matériau producteur d'acide à haut risque.

Cette méthode rapide et simple a l'avantage d'utiliser un seul échantillon de roche et de permettre de suivre la cinétique de la réaction pendant le test. Elle est complémentaire de la procédure ABA qui fournit un potentiel maximum théorique de génération acide et de neutralisation, puisque le NAG est une mesure directe du résultat des deux réactions.

- **Bilan**

Simple et peu coûteux, ces tests permettent d'analyser un grand nombre d'échantillons et d'estimer ainsi la variabilité du potentiel d'acidification à l'échelle du site. On parle de conditions statiques dans la mesure où ils ne prennent pas en compte les vitesses relatives de production et de consommation d'acide. Leurs résultats ont donc surtout une valeur indicative.

Ces tests font actuellement l'objet d'une polémique, notamment du fait de leur manque de fiabilité (test ABA). On leur reproche surtout (Hornberger et Brady, 1998 ; Brunet, 2000):

- l'absence de prise en compte de la minéralogie de la roche,
- l'imprécision des méthodes standardisées d'analyse des minéraux sulfurés,
- la subjectivité de la détermination du Potentiel de Neutralisation NP,
- l'erreur engendrée par la présence éventuelle de sidérite ($FeCO_3$) dans les roches testées.

Par ailleurs, les tests statiques sont uniquement orientés vers la détermination du pH potentiel des effluents. Dans le cas du BFL, les observations de terrain ont montré que les effluents se caractérisaient par un pH neutre et de fortes concentrations en SO_4 , Na, Mg, Ca, K, B et Sr. Nos expériences doivent permettre de préciser la relation entre ces concentrations et la roche en contact avec l'eau. Ces tests ne sont donc pas adaptés à notre problématique.

1.2.2 - Tests géochimiques "cinétiques"

Les tests statiques ayant très tôt montré leurs limites, d'autres tests, dits cinétiques (ou encore dynamiques), ont été développés pour compléter de manière fructueuse les informations préliminaires données par les tests statiques. Ils ont pour principe de suivre la cinétique d'oxydation de la roche en simulant les conditions qu'elle subit. Ils sont réalisés en cellule d'altération (humidity cell), en extracteur de Soxhlet, en flacons ou réacteurs agités (continuous stirred tank reactor CSTR), ou en colonnes. On analyse les ions extraits, le pH, le Eh, la conductivité, ...

- **Altération dans une cellule humide**

La cellule humide est une enceinte où la température, l'humidité, la circulation d'air, et indirectement le débit d'oxygène, sont contrôlés (fig. 2.4). On y insère une centaine de grammes de résidu minier que l'on altère en plusieurs cycles. Chaque cycle dure en moyenne 7 jours et se décompose en trois étapes (Picquet, 1995) :

- 3 jours de circulation d'air sec sur ou au travers de l'échantillon,
- 3 jours de circulation d'air humide saturé (humidité relative = 100%),
- 1 jour de lessivage de l'échantillon

Bien que la durée totale de l'essai préconisée soit de 8 à 10 semaines, le phénomène d'acidification peut ne pas être visible à cette échéance. Par ailleurs les conditions particulières, qui définissent chaque cycle d'altération, rendent difficile la corrélation des résultats avec les données de terrain.

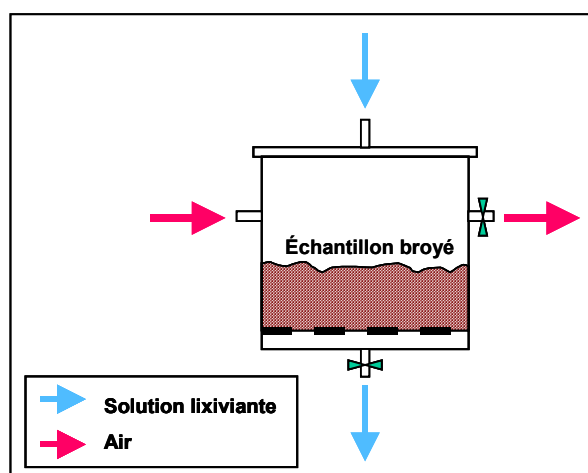


Figure 2.4. Schéma d'une cellule humide d'altération (d'après Picquet, 1995)

- **Test par extracteur Soxhlet**

L'échantillon est placé dans sa cartouche filtrante dans le corps de l'extracteur au-dessus d'une solution lixivante que l'on porte à ébullition. La vapeur circule jusqu'au condenseur (nommé condensateur par Picquet, 1995) au-dessus de l'échantillon, puis, la solution condensée remplit le corps de l'extracteur, lessive l'échantillon et se charge en sels dissous. A la fin d'un cycle, le tube extracteur plein se vidange et le solvant chargé retombe dans le bouilleur. Les sels s'y accumulent alors que la solution lixivante est régénérée pour un nouveau cycle d'extraction (fig. 2.5).

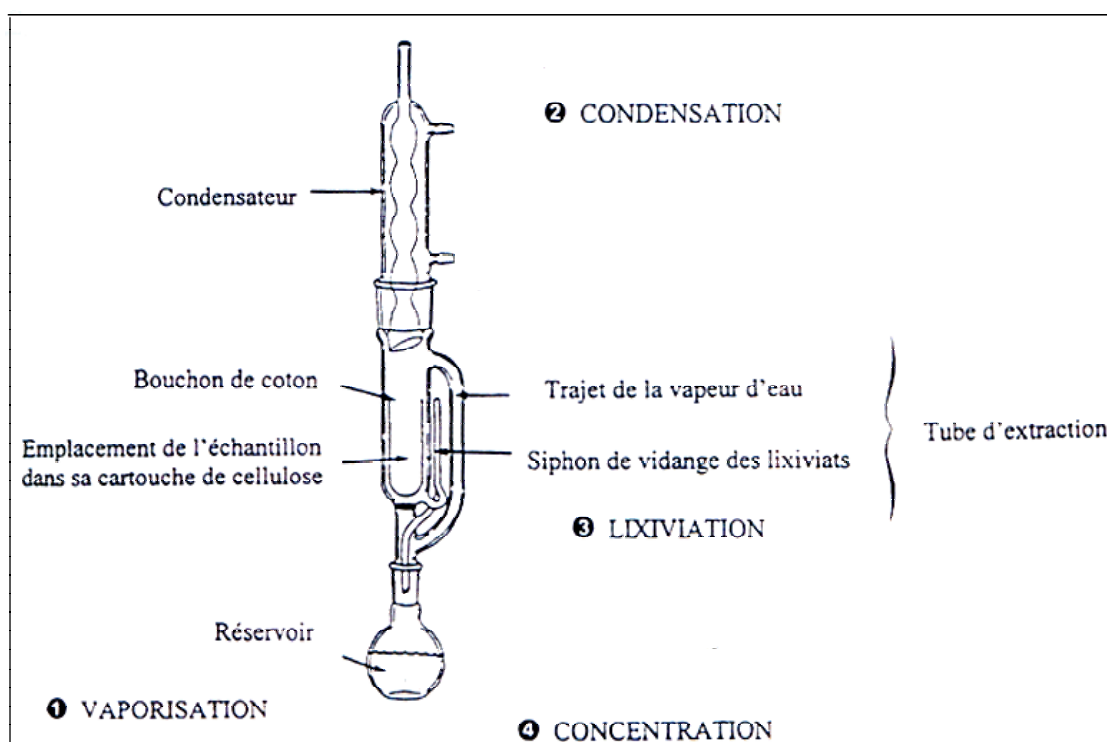


Figure 2.5. Principe de fonctionnement d'un extracteur Soxhlet (Picquet, 1995)

La conduite du test varie selon les auteurs (Picquet, 1995 ; Hornberger et Brady, 1998). Le renouvellement de la solution lixivante assure un lessivage complet du matériau en évitant la saturation de la solution. C'est un test rapide qui souffre de quelques défauts. En particulier, on lui reproche une accélération des cinétiques d'oxydation et de dissolution du fait de la température. Les résultats sont délicats à interpréter et à corrélérer avec l'altération naturelle. Des adaptations sont effectuées pour réaliser des essais à froid ou permettre le développement de l'activité bactérienne.

- **Tests en flacons agités - CSTR**

Ces tests ont été plus particulièrement développés pour l'étude des résidus miniers. Ils consistent à mettre en contact l'échantillon avec de l'eau ou un autre extractant, en présence ou non de bactéries, et de placer l'ensemble dans un dispositif d'agitation pendant plus de trois mois. L'analyse de la solution une fois par semaine permet de suivre l'évolution du résidu (ou de l'échantillon rocheux). Contrairement aux autres tests cinétiques, dans les tests CSTR le système est clos. Leur interprétation est délicate dans la mesure où les concentrations sont contrôlées non plus uniquement par la proportion des différents minéraux dans l'échantillon, mais également par les solubilités relatives de chaque produit (limite qui est également observée avec les lessivages en colonne ou les tests par extracteur Soxhlet).

- **Lessivage en colonne**

Il s'agit d'un essai en système ouvert. Le lessivage de matériel rocheux peut se faire de deux façons. Lorsque le flux de lixiviant est descendant, c'est-à-dire lorsque l'injection est faite au sommet de la colonne et que la solution s'écoule par gravité, l'échantillon est en conditions non-saturées, donc au contact de l'air. Lorsque le lixiviant est injecté par le bas de la colonne, le flux est ascendant et la solution ressort par débordement en sommet de colonne (fig. 2.6). L'échantillon est alors totalement saturé et la disponibilité en oxygène dissous est contrôlée par la diffusion des gaz dans la solution lixiviane. Dans les deux types d'essais, la solution est régulièrement analysée en sortie du dispositif pour suivre son évolution chimique au cours du temps : ions extraits, pH, Eh, conductivité, ...

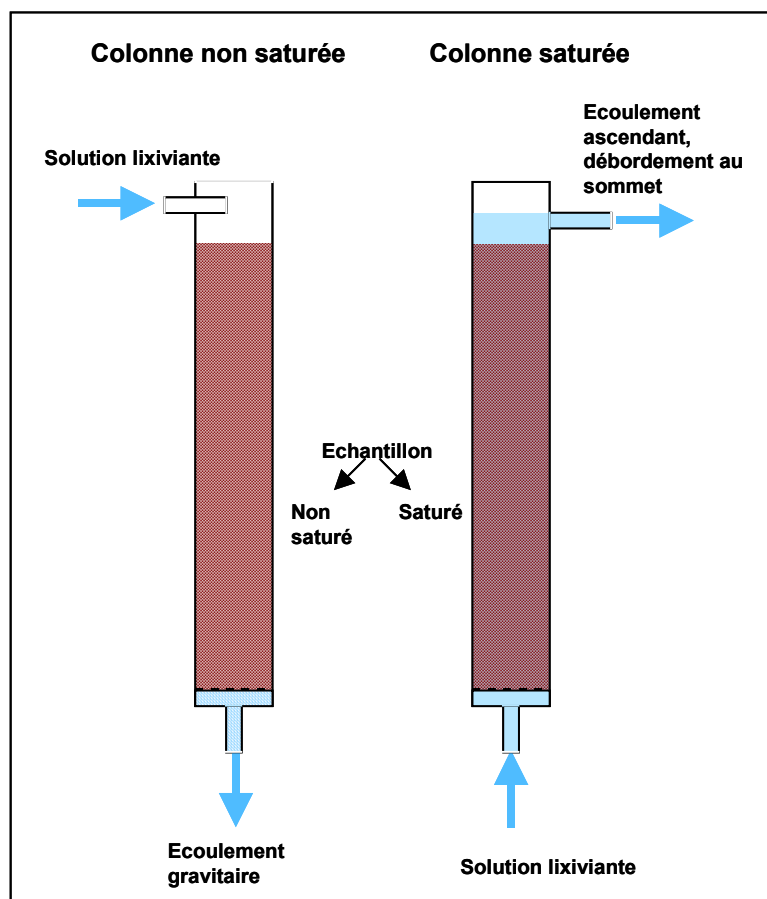


Figure 2.6. Schéma des deux types de dispositif pour le lessivage en colonne (adapté d'après @Mills, 1998).

Les tests de lessivage en colonne sont très simples à mettre en œuvre et sont largement utilisés dans l'étude de la caractérisation du drainage minier (Jang et Townsend, 2001). Par ailleurs, ils sont modulables en fonction des objectifs fixés et permettent de se placer dans des conditions très proches du milieu naturel. Ainsi, Jurjovec *et al.* (2002) utilisent cette technique pour déterminer les mécanismes de neutralisation et la mise en solution des métaux dans les terrils miniers, tandis que Ahonen et Tuovinen (1995) s'en servent pour caractériser le

lessivage de minerai sulfuré en présence de bactéries. L'interprétation est fortement liée au choix, au nombre et à la masse des échantillons utilisés. L'inconvénient majeur de ces tests est leur durée, qui peut atteindre plusieurs mois et qui varie fortement selon le matériau étudié et les débits choisis pour le lessivage.

- **Bilan**

Les avantages principaux des tests cinétiques sont la possibilité d'observer le comportement de la roche dans des conditions proches de la réalité, et l'obtention des cinétiques de réaction. A cet effet, les tests CSTR et les lessivages en colonne semblent les plus adaptés à une reproduction en laboratoire des conditions du terrain. Ces deux types d'essais sont complémentaires. Les tests CSTR traduisent le comportement à court terme du matériau et représentent plutôt les conditions d'ennoyage. Les lessivages en colonne illustrent le comportement à long terme et les conditions qui suivent l'ennoyage, lorsque l'eau du système entre dans un cycle gouverné par les apports d'eau atmosphérique et le débordement de l'eau des réservoirs miniers. Par ailleurs, ces tests ne se limitent pas à une détermination du pH des effluents mais s'étendent à l'étude de la totalité de leurs constituants.

Cependant les épreuves cinétiques sont coûteuses et longues à réaliser, d'où une application limitée à un nombre restreint d'échantillons. Dès lors les tests en laboratoires ne donnent que des informations semi-quantitatives sur la prédiction de la qualité de l'eau puisque les échantillons ne sont pas nécessairement représentatifs de l'ensemble du système.

Malgré ces limites, les tests cinétiques de type CSTR et de type lessivage en colonne semblent les plus adaptés à l'étude des réactions chimiques qui contrôlent le drainage minier. Nous nous en sommes donc fortement inspirés pour mettre en place deux grands types d'essais qui nous permettraient d'estimer qualitativement l'évolution chimique de l'eau pendant et au-delà de l'ennoyage dans le bassin ferrifère lorrain.

1.3 - Essais en système fermé

1.3.1 - Principe des essais en réacteurs fermés

L'objectif de ces essais est d'étudier les équilibres chimiques qui s'établissent entre l'eau et la roche lors de l'ennoyage des mines de fer lorraine (Collon *et al.*, 2002b). Leur principe est simple : dans un contenant inerte, une quantité de la fraction broyée de chaque échantillon de roche est mise en contact avec de l'eau du Dogger, de manière à ce que la roche soit complètement ennoyée. Le système reste fermé jusqu'à ce que la conductivité électrique de la solution se stabilise (fig. 2.7). En effet, cette dernière est fonction de la quantité d'ions en solution. Son augmentation traduit donc une solubilisation des éléments de la roche. On suppose que lorsque la conductivité se stabilise l'équilibre chimique eau-roche est atteint. L'eau est alors prélevée pour analyse à l'aide d'une seringue et filtrée à 0.45 µm. Conductivité, pH et température sont mesurés. Un double prélèvement est effectué à chaque fois. Le premier, destiné au dosage des anions, n'est pas acidifié. Le second, destiné au dosage des cations, est acidifié avec HNO₃ vers un pH de 2. Cette précaution évite toute précipitation pendant la période de stockage.

L'eau qui alimente les réservoirs miniers provient des calcaires du Dogger situés au-dessus de la formation ferrifère. Afin de réaliser plus aisément le parallèle entre nos expériences et le milieu naturel, nous avons choisi d'utiliser de l'eau naturelle provenant du Dogger. Pour des raisons logistiques, l'eau est prélevée dans la ligne de sources de Sexey-aux-Forges (54). Cette eau est directement issue des calcaires du Dogger, et son analyse, effectuée par la DDASS de Meurthe et Moselle, donne des résultats semblables à celle de l'eau du Dogger prélevée à Longwy (cf. Annexe II.2).

Les analyses sont effectuées par le laboratoire "Analyse chimique des eaux et micropolluants métalliques" du BRGM. Elles regroupent les mesures de :

- CO₃²⁻ et HCO₃⁻ par la méthode potentiométrique selon NF EN ISO 9963-1
- Ca, Mg, Na, K, Fe et Si par analyse ICP-spectrométrie d'émission selon NF EN ISO 11885

- Chlorures, nitrates exprimés en NO_3^- et SO_4 par chromatographie ionique (DIONEX) selon NF EN ISO 10304-1 pour les eaux faiblement contaminées et NF EN ISO 10304-2 pour les eaux usées
- B, Mn et Sr par ICP/MS
- pour quelques prélèvements, les mesures suivantes ont été ajoutées : Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, et Zn par ICP/MS.

Les limites de détection sont fonction de la méthode, de la matrice et du coefficient de dilution utilisés. Les éléments majeurs sont donnés avec une précision relative de 5%, les éléments traces à 10%.

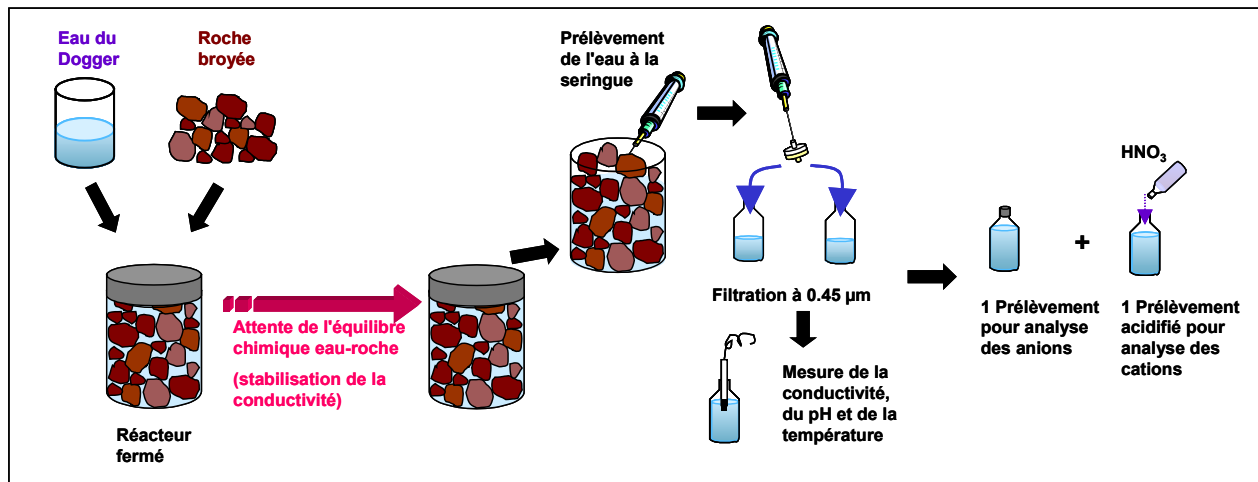


Figure 2.7. Principe des essais en réacteurs fermés

1.3.2 - Etude de l'équilibre chimique eau-roche

Pour ces expériences, nous insérons environ 0.59 kg de roche et 0.28 kg d'eau du Dogger dans des flacons d'un demi-litre en polypropylène (tableau 2.2). Chaque essai est doublé (flacons A et B). Les flacons sont régulièrement agités pour assurer l'homogénéité du mélange (agitation manuelle), exception faite des flacons B dans les expériences préliminaires. L'eau est prélevée en fin d'expérience dans les flacons A pour analyse. La conductivité, la température et le pH y sont immédiatement mesurés.

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique entre l'eau et la roche, une série d'essais préliminaires est réalisée sur six échantillons du bassin Nord ($5 < \varnothing < 10$ mm) (fig. 2.8). La conductivité électrique et la température sont mesurées dans les flacons B au bout de 5, 17, 19, 21, 26, 31, 38 et 45 jours. Les flacons A restent fermés. La conductivité commençant à se stabiliser à partir du 36^{ème} jour, l'eau des flacons A est prélevée le 47^{ème} jour. Sa conductivité, son pH et sa température, semblables à ceux mesurés dans les flacons B, indiquent une bonne reproductibilité de l'essai.

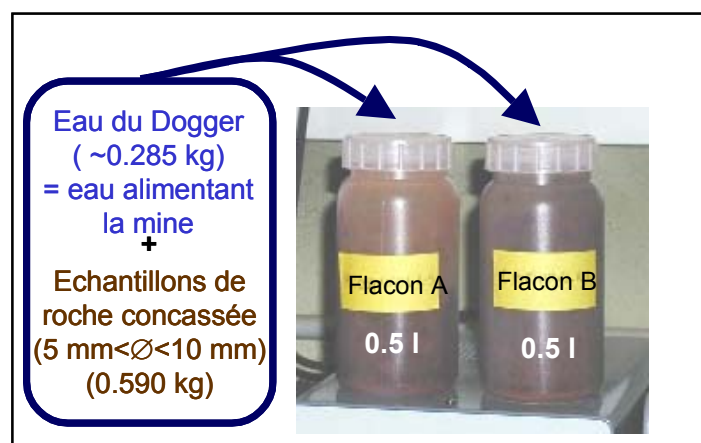


Figure 2.8. Présentation des expériences en réacteurs fermés réalisées dans les flacons en polypropylène

Pour connaître la composition de l'eau à l'équilibre avec la roche, des essais en réacteurs fermés sont entrepris sur la fraction fine ($\varnothing < 5\text{mm}$) des douze échantillons du bassin Nord. Utiliser la fraction fine permet d'augmenter la surface de réaction et ainsi d'accélérer les cinétiques chimiques. Par ailleurs, cela permet de s'affranchir, en grande partie, des limitations que sont la diffusion de l'eau et des gaz dissous de la surface vers le cœur de chaque fragment rocheux. La durée des essais est fixée à 90 jours pour garantir l'équilibre chimique.

Dans le but d'estimer la variabilité spatiale de la réactivité chimique, les six autres échantillons du bassin Nord de Briey et les treize échantillons du site pilote ($5 < \varnothing < 10\text{ mm}$) font l'objet d'essais complémentaires d'une durée de 47 jours.

Tableau 2.2. Caractéristiques des essais en réacteur fermé

	Echantillons	Granulo- métrie	Masse de roche introduite (kg)	Masse d'eau introduite (kg)	Rapport massique roche/eau	Mesures en cours d'essai	Durée de l'essai
Essais préliminaires	TtB1	$5 < \varnothing < 10\text{ mm}$	0.591	0.284	2.08	Ponctuellement : conductivité et température dans les flacons B	47 jours
	TbBG1		0.589	0.272	2.16		
	TbGJ1		0.590	0.282	2.09		
	TbGJ2		0.578	0.286	2.02		
	TtJ1		0.585	0.297	1.97		
	TbJR		0.591	0.285	2.07		
Essais complémentaires	TtB2	$5 < \varnothing < 10\text{ mm}$	0.590	0.280	2.11		47 jours
	TtB3						
	TbBG2						
	TtG2						
	TbGJ3						
	TtJ2						
Caractérisation de l'équilibre chimique eau-roche	TtB1	$\varnothing < 5\text{ mm}$	0.590	0.280	2.11	Ponctuellement : conductivité et température dans les flacons B	90 jours
	TtB2						
	TtB3						
	TbBG1						
	TbBG2						
	TtG2						
	TbGJ1						
	TbGJ2						
	TbGJ3						
	TtJ1						
	TtJ2						
	TbJR						
Variabilité de la réactivité des roches à l'échelle plurimétrique	GM04, GM05, GM06, GM07, GM08, GM09, GM10, GM11, GM12, GM13, GM15, GM16, GM17	$5 < \varnothing < 10\text{ mm}$	0.590	0.280	2.11		47 jours

1.3.3 - Stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés

- Mesures préliminaires

Lors de la première série d'essais en réacteurs fermés (cf. 1.2.2), la conductivité électrique est mesurée en surface dans les flacons B sans agitation préalable. Une seconde mesure est effectuée après agitation du flacon pour homogénéiser la solution.

- **Expérience en colonne**

Dans une colonne en polycarbonate transparent de 46.5 cm de hauteur et 19.5 cm de diamètre, on introduit 15.70 kg de roche broyée et 8.31 kg d'eau du Dogger (fig. 2.9). Les caractéristiques granulométriques de la roche broyée sont indiquées dans le tableau 2.3. Le système est fermé sans circulation d'eau et dimensionné afin que la totalité de la roche contenue dans la colonne soit envoyée.

Tableau 2.3. Caractéristiques de l'étude de la stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés

Echantillon	Fractions granulométriques (kg)				Masse de roche (kg)	Masse d'eau (kg)	Rapport massique roche/eau	Mesures en cours d'essai	Durée de l'essai
	10<Ø<20 (mm)	20<Ø<31.5 (mm)	31.5<Ø<40 (mm)	40<Ø<50 (mm)					
TbBG4	1.86	5.37	5.23	3.24	15.70	8.31	1.88	Conductivité, température en continu.	60 jours

La conductivité électrique et la température de la solution sont mesurées en continu grâce à trois sondes (cellules WTW TetraCon 325) positionnées dans la colonne à l'intérieur d'une crépine à différentes hauteurs. Les sondes sont raccordées à des conductivimètres. Les données sont récupérées au niveau d'une centrale d'acquisition (*unité HP Agilent 36970A*) et enregistrées à un pas d'une mesure toutes les cinq minutes pendant toute la durée de l'expérimentation (60 jours). On utilise le logiciel *HP Benchlink Data Logger* pour l'acquisition.

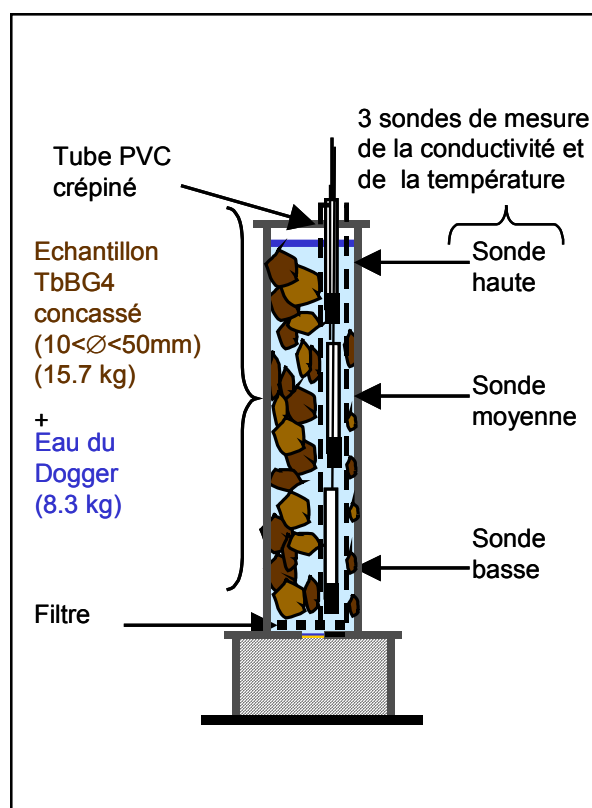


Figure 2.9. Schéma du dispositif d'étude de la stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés

1.3.4 - Evolution de la composition des gaz dans les réacteurs fermés

Dans la même colonne en polycarbonate transparent, on introduit 13.97 kg de roche broyée et 6.70 kg d'eau du Dogger (fig. 2.10). La colonne est ainsi remplie au 5/6 et une tranche d'air de 2 l (0.8 dm de hauteur) est ménagée au sommet du dispositif. Les caractéristiques granulométriques de la roche broyée sont indiquées dans le tableau 2.4. Le système est hermétiquement fermé sans circulation d'eau.

Tableau 2.4. Caractéristiques de l'expérience de suivi de la composition des gaz

Echantillon	Fractions granulométriques (kg)			Masse de roche (kg)	Masse d'eau (kg)	Rapport massique roche/eau	Mesures en cours d'essai	Durée de l'essai
	20<Ø<31.5 (mm)	31.5<Ø<40 (mm)	40<Ø<50 (mm)					
TbBG3	6.12	4.94	2.91	13.97	6.70	2.08	Conductivité, température, %O ₂ et %CO ₂ dans l'air en continu.	31 jours

La conductivité électrique et la température de la solution sont mesurées en continu au sommet de la colonne par une sonde raccordée à un conductivimètre. Les pressions partielles d'O₂ et de CO₂ sont également mesurées en continu dans le volume d'air de la colonne par une sonde à gaz, préalablement calibrée. Celle-ci est reliée à un analyseur d'air (*Landfill Gaz Analyser ADC LFG 20*). Sa gamme de pressions partielles s'étend de 0 % à 100 % pour le CO₂ et l'O₂ avec une sensibilité de ± 0.1 %. Toutes les données sont récupérées au niveau d'une centrale d'acquisition (*unité HP Agilent 36970A*) et enregistrées à un pas d'une mesure toutes les cinq minutes pendant les 31 jours de l'expérience. On utilise le logiciel *HP Benchlink Data Logger* pour l'acquisition.

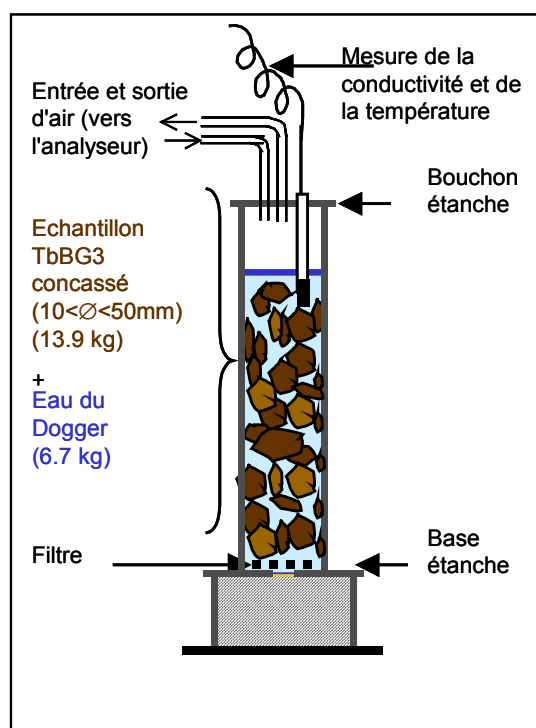


Figure 2.10. Schéma du dispositif de suivi de la composition des gaz en réacteur fermé

1.3.5 - Influence de la teneur en gaz dissous de l'eau sur les réactions chimiques eau-roche

Comme l'a montré la synthèse bibliographique, l'oxydation des sulfures nécessite la présence conjuguée d'eau et d'oxygène pour que s'amorcent les réactions. Une expérience est donc réalisée avec de l'eau désaérée afin d'étudier l'influence de la teneur en gaz dissous sur l'évolution chimique de l'eau en contact avec la roche.

Le dispositif utilisé est schématisé sur la figure 2.11. L'eau du Dogger est introduite dans le bac de dégazage et désaérée pendant 6h. Parallèlement, une cellule étanche d'un demi litre en acier inoxydable est remplie avec 902 g de roche broyée (5 mm < Ø < 10 mm) et le vide, i.e. : *un milieu sans phase gazeuse*, est réalisé pendant 72h. L'eau désaérée est ensuite insérée dans le réacteur. Le vide est maintenu durant les 9 jours de l'expérience, puis l'eau est prélevée pour analyse. La conductivité et la température sont mesurées immédiatement après l'arrêt de l'expérience.

Une expérience à blanc, c'est-à-dire sans roche, est préalablement effectuée afin de vérifier l'absence de réaction chimique entre l'eau et l'acier inoxydable du réacteur.

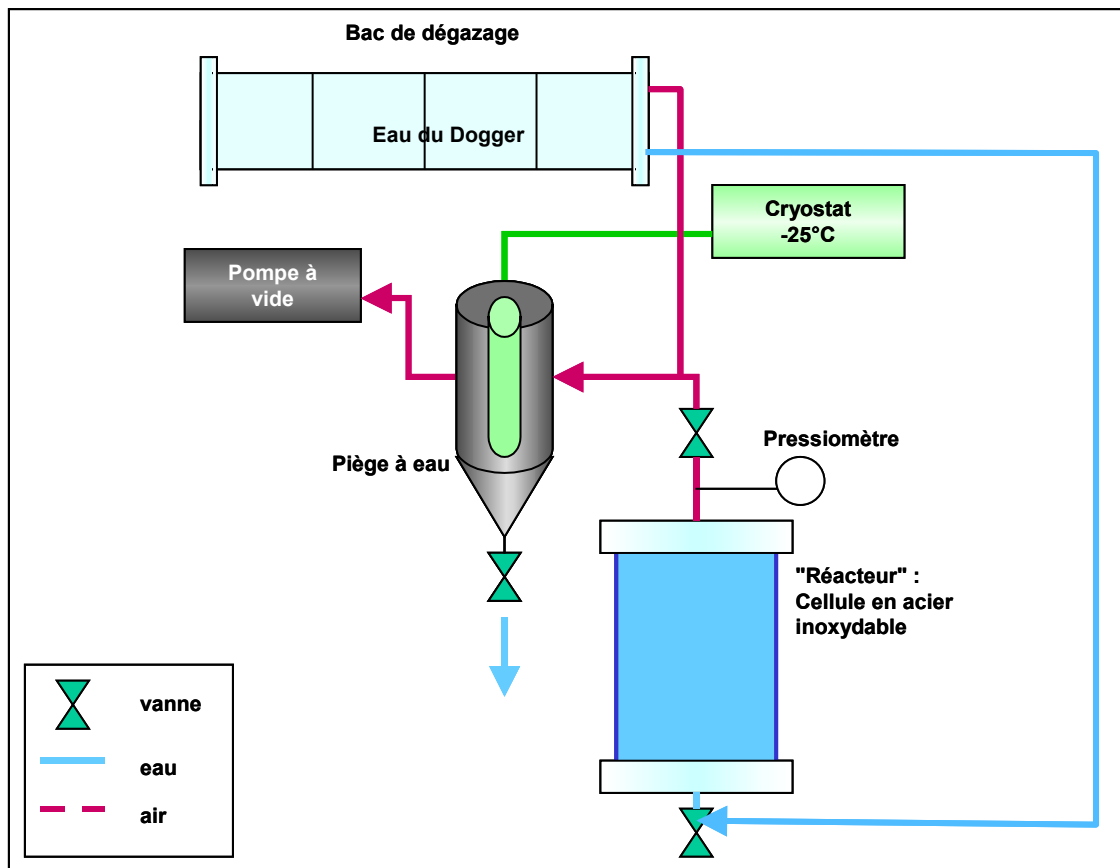


Figure 2.11. Dispositif de dégazage de l'eau et de mise sous vide de l'échantillon de roche

1.4 - Essais en système ouvert

1.4.1 - Expériences de lessivage en colonne

- **Présentation du dispositif**

Le dispositif choisi (fig. 2.12) comprend une série de 6 colonnes de lessivage pour différents échantillons de roche concassée.

Elles possèdent chacune :

- une colonne en polycarbonate transparent, d'un volume interne d'environ 14 l (hauteur de 4.9 dm et diamètre intérieur de 1.9 dm).
- un piétement avec une embase, un robinet de raccordement pour l'injection et un robinet de purge diamétralement opposé.
- un dispositif de filtration constitué d'une plaque ajourée en acier inoxydable (sur laquelle est disposé un tamis en acier inoxydable à la maille de 200 μ m) afin d'éviter un colmatage de l'embase.
- un passage latéral pour la sortie à débordement vers le dispositif de récupération d'eau
- un couvercle en PVC afin de limiter l'évaporation, avec une poignée et un reniflard de mise à l'air libre.

L'instrumentation du dispositif est constituée :

- d'une pompe péristaltique d'alimentation à faible débit (pompe d'analyse *IPC Ismatec®*) permettant l'alimentation des colonnes. L'alimentation en eau est assurée par un réservoir en plastique de 25 l.
- de sept sondes de conductivité électrique - température (*WTW TetraCon® 325*), reliées à des transmetteurs de mesure *WTW LF296*. Une sonde mesure les paramètres de l'eau alimentant le dispositif et les six autres mesurent la conductivité électrique et la température de l'eau en sortie de chaque colonne.

- d'une centrale de mesure (unité de commutation) de type *HP Agilent 36970A* qui permet de convoyer les différents paramètres mesurés à un PC d'acquisition.
- d'un ordinateur équipé du logiciel *HPBenchLink Data Logger*. Il permet la lecture et la saisie des valeurs de conductivité électrique, température et de débit de la pompe, le stockage sur un disque dur et l'affichage de l'évolution des paramètres.

La circulation de l'eau dans la colonne est ascendante avec déversement par le haut dans des réservoirs de 200 ml équipés d'une surverse de débordement.

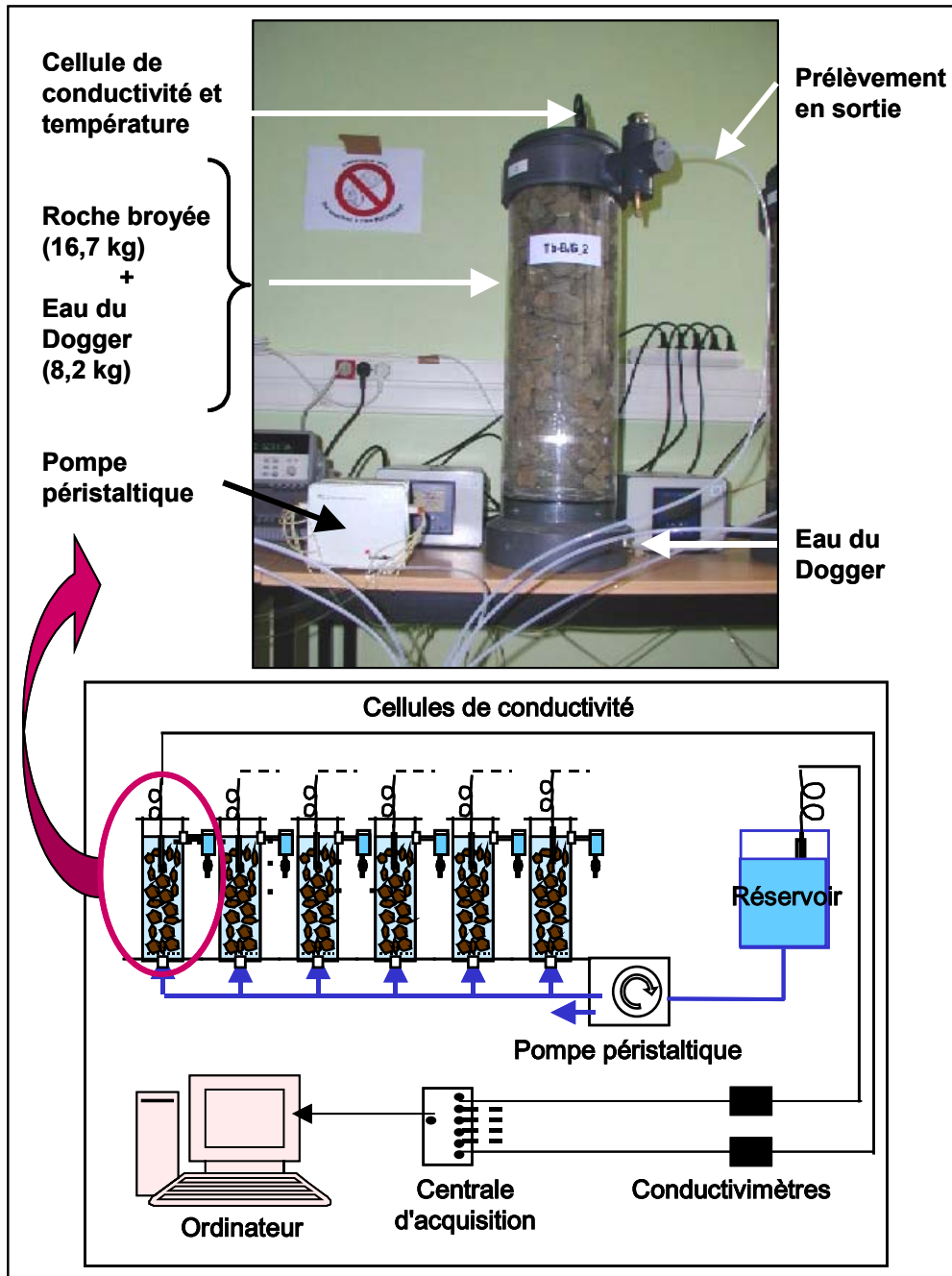


Figure 2.12. Le dispositif de lessivage en colonne

• Déroulement des expériences

Le remplissage des colonnes doit répondre à plusieurs contraintes :

- chaque colonne a approximativement le même rapport massique roche/eau,
- chaque colonne présente la même distribution granulométrique, celle-ci devant être à la fois, la plus élevée (mais inférieure à 50 mm) et la moins dispersée possible,

- la totalité de la roche contenue dans chaque colonne doit être envoyée, et l'eau doit atteindre le point de débordement.

Ces contraintes conduisent aux compositions présentées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5. Composition des colonnes de lessivage

Echantillons	Fractions granulométriques (kg)				Masse de roche (kg)	Masse d'eau (kg)	Rapport massique roche/eau	Mesures en cours d'essai	Délai avant lessivage (jours)
	10<Ø<20 (mm)	20<Ø<31.5 (mm)	31.5<Ø<40 (mm)	40<Ø<50 (mm)					
Tt-B_1		7.349	5.906	3.487	16.742	8.040	2.08	Conductivité et température en continu.	15
Tt-B_2		7.355	5.893	3.481	16.727	7.918	2.11		37
Tt-B_3		7.350	5.895	3.489	16.734	8.435	1.98		37
Tb-B/G_1		7.344	5.882	3.489	16.715	7.720	2.16		15
Tb-B/G_2	0.688	6.662	5.902	3.472	16.730	8.201	2.04		37
Tt-G_2	3.589	6.976	3.625	2.546	16.736	8.452	1.98		37
Tb-G/J_1		7.349	5.904	3.482	16.735	7.995	2.09	Analyses chimiques en sortie, ponctuellement	15
Tb-G/J_2		7.342	5.722	3.354	16.418	8.118	2.02		15
Tb-G/J_3		9.622	4.186	2.925	16.736	8.665	1.93		37
Tt-J_1		7.349	5.850	3.430	16.629	8.433	1.97		15
Tt-J_2		8.029	5.929	2.806	16.764	8.816	1.90		37
Tb-J/R		7.348	5.887	3.523	16.758	8.085	2.07		15

En grisé : Colonnes utilisées pour les expériences de traçage ; N.B. : Précision sur la masse de ± 1 g

Les six colonnes sont tout d'abord remplies avec de l'eau du Dogger jusqu'à atteindre le niveau de débordement. L'expérience se déroule ensuite en deux étapes.

Dans un premier temps, le système est maintenu fermé afin d'approcher l'équilibre chimique entre l'eau et la roche. Ceci permet de représenter le remplissage progressif des réservoirs miniers qui entraîne une mise sous eau des zones les plus profondes bien avant le débordement et le démarrage des circulations hydrauliques. Afin de comparer les résultats de nos essais avec ceux d'Hervé (1980) réalisés dans des conditions similaires sur des échantillons du bassin Sud de Briey, cette étape est fixée à 15 jours pour la première série de six expériences. Dans la seconde série d'essais, un dénoyage des sondes de conductivité s'est produit après une semaine du fait d'un dégazage d'air emprisonné dans le bas de la colonne. De l'eau du Dogger a donc été rajoutée pendant cette première phase pour atteindre le point de débordement. Pour ces six échantillons, le système est resté fermé 37 jours.

Dans un second temps, l'eau est mise en circulation par le biais de la pompe péristaltique, avec un débit de 200 ml/jour. Le temps de résidence moyen de l'eau est donc estimé à $t_{\text{résidence}} = V_{\text{eau}}/Q_{\text{entrée}} = 8/0,2 = 40$ jours. Le système est ouvert et se rapproche du phénomène de lessivage naturel des réservoirs miniers. Les expériences durent 220 jours.

• Mesures

La conductivité électrique et la température sont mesurées de façon continue dans le réservoir d'alimentation et à la sortie de chaque colonne. Le suivi de la conductivité nous assure de la continuité de l'évolution chimique de l'eau : c'est un indicateur fiable des concentrations en ions dissous (fig. 2.13 et 2.14). Il doit permettre de déterminer l'évolution générale des concentrations tout en limitant les prélèvements. Les données sont enregistrées avec un pas d'une mesure toutes les dix minutes pendant les 200 jours de l'expérience.

Des prélèvements sont réalisés ponctuellement au niveau de la surverse de débordement dans des flacons en polyéthylène de 500 cm³ selon le même protocole que pour les essais en réacteurs fermés. De la même façon, ils sont analysés par le laboratoire "Analyse chimique des eaux et micropolluants métalliques" du BRGM.

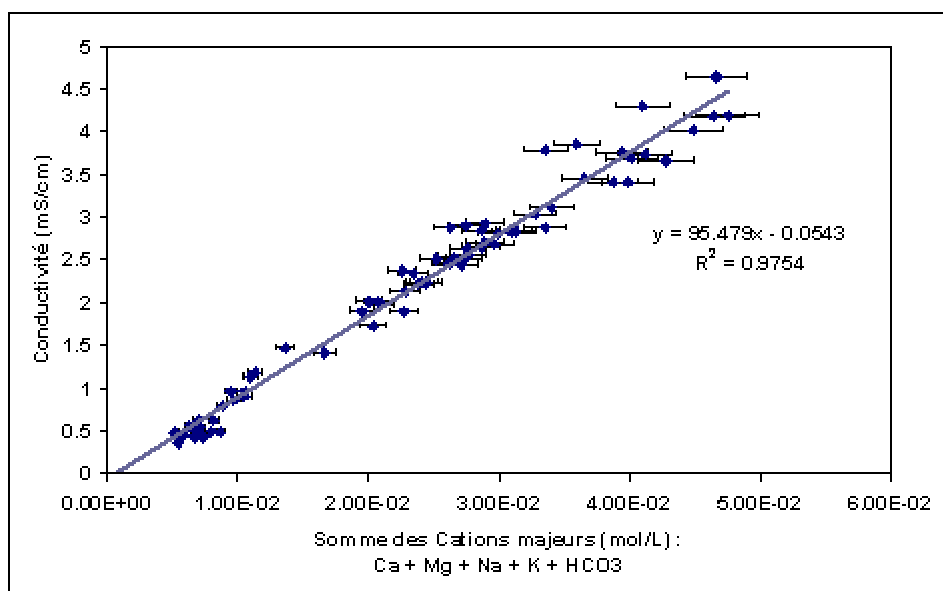


Figure 2.13. Corrélation entre la conductivité électrique de la solution et la somme des concentrations en cations

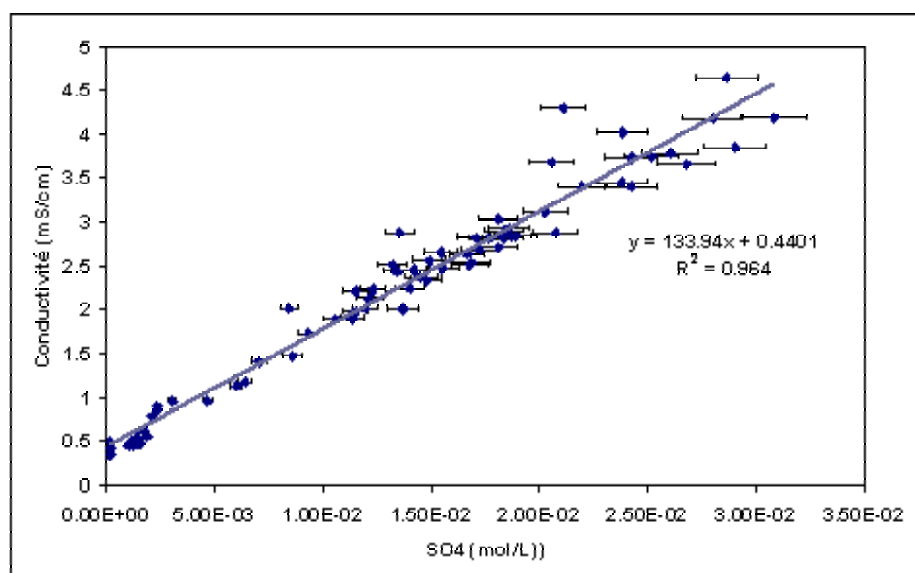


Figure 2.14. Corrélation entre la conductivité électrique de la solution et la concentration en SO_4

1.4.2 - Caractérisation de l'écoulement dans les colonnes : essais de traçage

Au terme des expériences de lessivage, les dispositifs contenant les échantillons TtB3 et TtG2 (tableau 2.5) sont maintenus envoyés. La composition de l'eau y est semblable à celle du Dogger. Des essais complémentaires de traçage sont alors entrepris pour tenter de caractériser l'effet de la dispersion dans ce type de colonne (fig. 2.15) (Chargueron, 2003).

Pour suivre l'évolution du traceur, nous disposons des sondes de conductivité du dispositif de lessivage et d'un fluorimètre Sequoia-Turner modèle 450.

Le choix du traceur s'est porté sur le NaCl et la fluorescéine car KCl s'adsorbe sur les argiles, tandis que l'utilisation de CaCl_2 est impossible du fait des risques de précipitation de calcite : l'eau du Dogger est légèrement sursaturée vis-à-vis de la calcite. Le traçage avec le NaCl présente l'avantage de pouvoir être suivi en continu, grâce à la sonde de conductivité.



Figure 2.15. Essais de traçage dans les colonnes de lessivage

La conversion des mesures de conductivité en concentrations de NaCl est réalisée à l'aide d'une courbe d'étalonnage qui donne des résultats comparables à la courbe théorique du Handbook of Chemistry and Physics (Chow, 1964) (fig. 2.16).

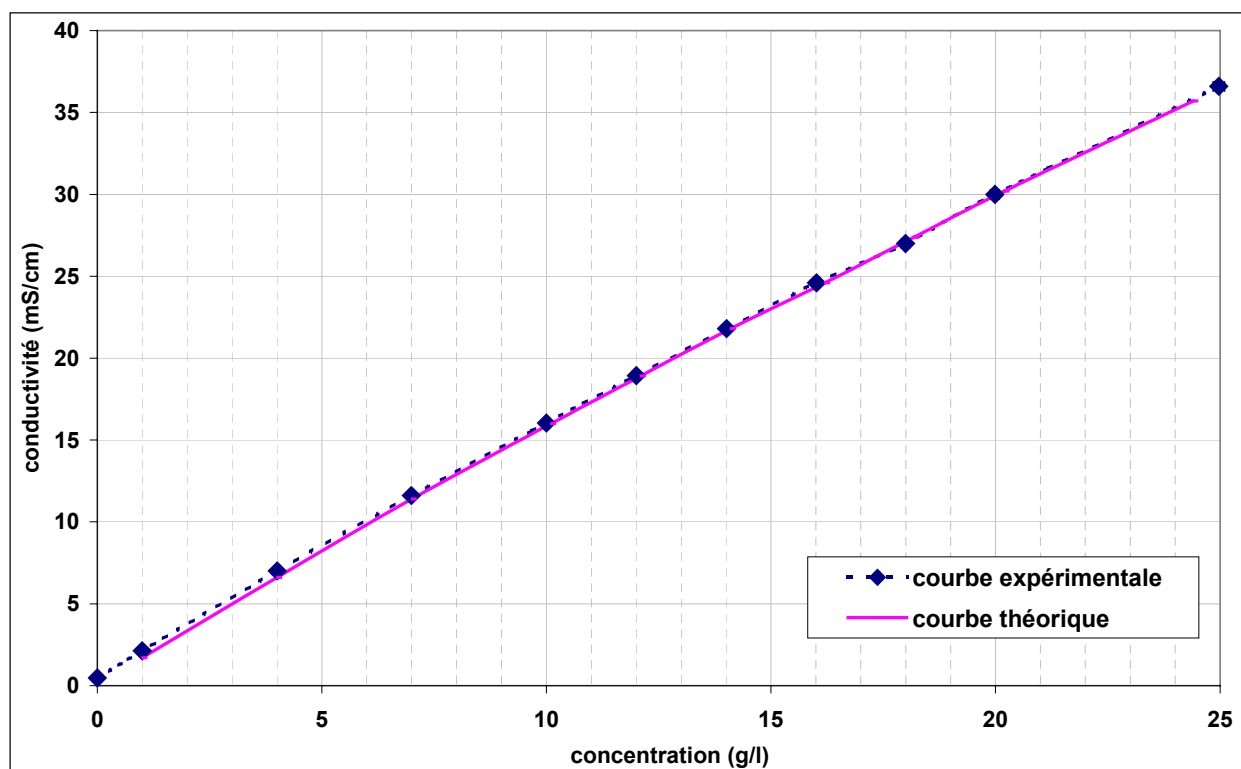


Figure 2.16. Courbe d'étalonnage

Quatre expériences de traçage sont entreprises avec une injection de type créneau. Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6. Caractéristiques des essais de traçage

N° de l'expérience	Colonne étudiée	Traceur	Concentration (g/l)	Conductivité (mS/cm)	Débit (ml/jour)	Temps d'injection (jours)
1	TtB3 et TtG2	NaCl	10.48	16.70	1684.8	11
2	TtB3 et TtG2	NaCl	11.12	17.65	4104	12
3	TtG2	Fluorescéine	$1.78 \cdot 10^{-4}$	/	4032	13.5
4	TtB3	Fluorescéine + NaCl	$5.62 \cdot 10^{-5}$	/	4032	16
			0.5	1.34		
5	TtB3	NaCl	5	8.53	200	instantané

N.B : La fluorescéine n'étant pas un élément chimique standard, les concentrations sont exceptionnellement indiquées en g/l

Pour se rapprocher des conditions expérimentales des lessivages en colonne, une cinquième expérience est réalisée au même débit que celles-ci, soit 200 ml/jour. Pour limiter la durée de l'essai, la colonne est vidée de son eau et directement remplie avec un mélange d'eau et de NaCl à une concentration de 5 g/l. Dans un premier temps le système reste fermé jusqu'à ce que la conductivité électrique y soit stable. Pendant cette phase, l'eau est pompée à la base de la colonne à un débit de 2 l/jour et réinjectée à son sommet afin d'assurer une homogénéisation du système. Après 11 jours, de l'eau du Dogger est injectée en base de colonne, à un débit de 200 ml/jour. Parallèlement, une solution témoin est réalisée dans un flacon en polypropylène d'un demi-litre pour vérifier que l'évolution de la conductivité dans la colonne est liée au mélange avec la roche. Le flacon reste fermé et la conductivité électrique et la température n'y sont mesurées que ponctuellement.

2 - MODELISATION DU COMPORTEMENT HYDROGEOCHIMIQUE DES RESERVOIRS MINIERS

2.1 - Etat de l'art

Pour améliorer la prédiction de l'impact de l'activité minière sur l'eau, de nombreux modèles mathématiques sont développés parallèlement aux tests expérimentaux. Cependant la majeure partie de ces modélisations sont réalisées sur les tas de résidus miniers, les stériles, assimilables à un milieu poreux, et peu d'études ont été recensées sur la modélisation des réservoirs miniers proprement dits.

2.1.1 - Modèles hydrogéologiques

Dans le cadre de l'environnement minier, le but des modèles hydrogéologiques est d'analyser et de prévoir la modification des écoulements liée à l'exploitation minière. Le réservoir minier est un système à géométrie complexe, mais souvent bien connue, formé par les galeries et la roche encaissante qui forme le milieu poreux. L'utilisation de ces modèles est donc fonction de l'échelle de modélisation (Adams et Younger, 2001) (fig. 2.17).

- **Echelle régionale : une modélisation spatialisée**

A l'échelle régionale (plusieurs centaines de kilomètres carrés), l'arrêt des exhaures entraîne une remontée de la nappe sur plusieurs années. On peut alors considérer que le volume des vides miniers est négligeable et assimiler l'ensemble à un milieu poreux équivalent. Les modèles hydrogéologiques dits "classiques" peuvent être appliqués. Bochenska *et al.* (2000) utilisent le code MODFLOW® pour modéliser les écoulements qui alimentent les mines de cuivre dans le district de Lubin Glogow. En représentant les 3 niveaux aquifères de leur système, ils déterminent le rôle de chacun d'entre-eux dans le fonctionnement et la recharge hydraulique du réservoir minier, puis mettent en évidence l'impact de l'exhaure sur l'hydrogéologie régionale. L'application de MODFLOW® au district minier de Dysart-Leven (Adams et Younger, 2001) s'est heurtée à des problèmes de convergence numérique, notamment au niveau des puits miniers. Même après un calibrage séparé des conductivités hydrauliques équivalentes sur chaque mine, le modèle n'est pas parvenu à reproduire les hauteurs piézométriques observées. La représentation du système par un milieu poreux équivalent n'est donc pas toujours possible et ne donne pas systématiquement des résultats concluants. Par ailleurs, la modélisation du transfert de polluant, même à cette échelle, devra nécessairement tenir compte des chemins préférentiels que constituent les galeries minières.

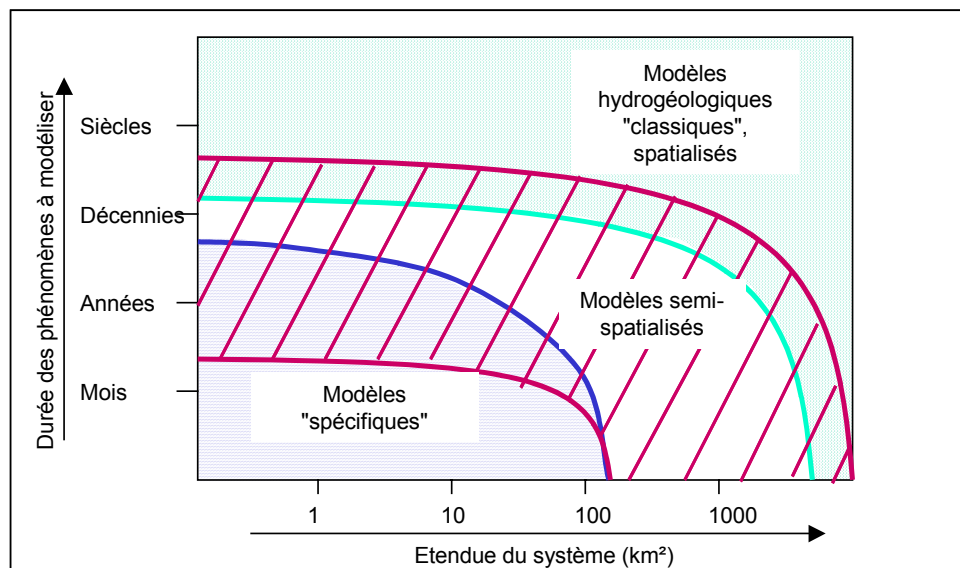


Figure 2.17. Représentation schématique des échelles spatiales et temporelles pour lesquelles les techniques de modélisation de la déprise minière sont les plus adaptées (d'après Adams et Younger, 2001).

- **L'échelle locale : applicabilité de la modélisation spatialisée**

A l'échelle de la mine (échelle locale), trois types d'écoulement sont à considérer :

- les galeries et vides miniers sont le siège d'écoulements préférentiels et, souvent, les galeries constituent également des points de débordement.
- le remplissage de la mine et la recharge de l'aquifère font intervenir des écoulements en milieu non-saturé.
- lorsque la mine est ennoyée, des écoulements en milieu saturé se font dans le parement rocheux des galeries minières.

Pour une approche spatialisée, l'outil numérique utilisé devra donc être capable de simuler ces trois types d'écoulement et de prendre en compte les géométries complexes tridimensionnelles. La difficulté principale réside dans la modélisation de l'écoulement dans les vides miniers. La solution la plus couramment employée consiste à attribuer une très forte perméabilité à ces vides et à supposer la loi de Darcy comme valable. Cependant, il s'agit d'écoulements plus complexes et en outre, les forts contrastes de perméabilité que cela implique entraînent souvent des problèmes de convergence numérique. Lucas et Vaute (2001) ont étudié la faisabilité d'une modélisation spatialisée de l'ancienne mine de fer de Saizerais. Ils ont utilisé le logiciel MARTHE® (Thiery, 1990) et représenté les galeries comme des drains-conduits d'une conductivité hydraulique de 5 m/s. Si une certaine cohérence du modèle a été vérifiée sur l'étendue de la zone d'étude, l'absence de relevés piézométriques réguliers en divers points de la zone d'étude n'a permis de valider le modèle qu'en deux endroits : un puits AEP et une ancienne galerie d'exhaure. Sa capacité prédictive est alors limitée. Cette étude a mis en évidence les difficultés liées au manque de données pour utiliser une telle approche.

Une approche plus réaliste consiste à simuler les galeries comme un réseau complexe de rivières souterraines échangeant avec l'aquifère. Ceci nécessite le couplage du modèle hydrogéologique avec des modèles d'écoulement à surface libre. Le CHYN (Centre d'Hydrogéologie de l'Université de Neuchâtel) développe des modèles pour simuler les écoulements et le transport de polluant dans les rivières souterraines des systèmes karstiques en utilisant les équations de Navier-Stokes en 3D. Cependant l'utilisation de ces équations nécessite des temps de calculs très longs, surtout à l'échelle d'un site minier, et des essais de traçage sur des distances de 100 m à 1 km mettent en évidence la forte influence des irrégularités dans la disposition des fractures, ou respectivement des galeries, sur les temps de transport (effet retard) (Hauns *et al.*, 2001). Aussi, Adams et Younger (2001) préconisent l'approche similaire qu'ils ont développée pour des systèmes d'extension inférieure à 200 km². Dans leur approche basée sur un modèle physique, les galeries sont représentées par un réseau tridimensionnel de conduits et la roche par un milieu poreux hétérogène à saturation variable. L'écoulement dans les conduits est turbulent et ils utilisent les formulations de Darcy-Weisbach ou de Hazen-Williams sans différence majeure sur les résultats. Dans le cadre de la modélisation des milieux fracturés, Therrien et Sudicky (1996) ont développé un modèle hydrogéologique, FRAC3D, où le milieu poreux est modélisé dans un espace tridimensionnel tandis que les fractures sont représentées par des plans. L'inclusion de la troisième dimension permet une représentation adéquate de la connexion des fractures. L'application de ce logiciel au contexte minier est actuellement à l'étude. Néanmoins, quelle que soit l'approche choisie, toutes ces méthodes nécessitent une très bonne connaissance de la structure du système à modéliser et de ses paramètres hydrogéologiques, données qui ne sont pas toujours disponibles en quantité suffisante.

- **Echelle locale : approches globales**

Face à la complexité de la structure du système hydrogéologique à modéliser et à l'absence de données spatialisées, certains auteurs proposent d'autres approches, plus globales. Pour les systèmes d'extension supérieure à 100-3000 km² (fig. 2.15), Adams et Younger (2001) préconisent l'utilisation du modèle semi-spatialisé GRAM (Groundwater Rebound in Abandoned Mineworkings). Dans ce modèle, chaque ensemble de travaux miniers (correspondant souvent à une concession) est considéré comme un réservoir. Chaque réservoir est ponctuellement connecté aux autres par des conduits de débordement, comme les travers-bancs, dans lesquels l'écoulement peut être modélisé en utilisant la formulation décrivant l'écoulement dans les conduits de Prandtl-Nikuradsé. Cette approche permet alors de prédire le temps nécessaire à l'ennoyage complet de la

mine et donc la date et le débit lors du débordement (Burke et Younger, 2000). L'application de cette méthodologie à sept mines ennoyées a donné à chaque fois des résultats du même ordre de grandeur que les observations qui ont suivi l'abandon (Adams et Younger, 2001).

Basé sur l'analyse des séries de données disponibles, Pinault *et al.* (1996 et 2001) ont mis au point un logiciel, TEMPO®, de modélisation globale "inverse" des séries chronologiques de hauteurs de pluie, d'évapotranspiration potentielle et de débits (rivières, exhaures, débordement) par des méthodes dérivées du traitement du signal. Cette approche a été appliquée à l'ancienne mine de Saizerais (France) pour prédire les débits d'alimentation et de débordement de ce réservoir minier ennoyé (Collon *et al.*, 2000 ; Collon *et al.*, 2002a). La même démarche a été utilisée par Burbey *et al.* (2000) pour évaluer la pérennité des débits de débordement d'une mine de charbon abandonnée des Appalaches (Etats-Unis).

Mêmes si elles ne permettent pas une représentation spatialisée des phénomènes hydrogéologiques, ces approches constituent des solutions originales pour prédire les débits associés à l'ennoyage des réservoirs miniers. Elles présentent l'avantage d'être plus économes en temps de calcul numérique et de ne nécessiter qu'une quantité limitée de données.

2.1.2 - Modèles géochimiques

Très complets, les codes qui ne traitent que de la géochimie sont basés sur la thermodynamique chimique et permettent de modéliser les réactions entre l'eau, les minéraux et les gaz. Parmi ces codes, on peut citer (dans Lanini, 1999 ; dans Van der Lee et De Windt, 2001) :

- REACT (Stoessel, 1988)
- MINTQA2 (Allison *et al.*, 1990)
- EQ3/6 (Wolery, 1992)
- NETPATH (Plummer *et al.*, 1994)
- KINDIS (Madé *et al.*, 1994)
- CHESS (van der Lee, 1998)
- PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999)
- ...

Ces codes sont généralement utilisés en deux temps.

(i) Tout d'abord, l'état de saturation de l'eau en entrée et en sortie de mine est calculé. Il est complété, dans la mesure du possible, par celui de prélèvements intermédiaires sur la ligne de courant. A cet effet, Mayo *et al.* (2000) utilisent WATEQF (Plummer *et al.*, 1976), Razowska (2001) effectue ses calculs avec WATEQ4F (Ball et Nordstrom, 1991) et Eary *et al.* (2003) emploient PHREEQC. L'évolution de cet état de saturation de l'eau au fil de son parcours dans la mine permet aux auteurs d'émettre une première série d'hypothèses sur les réactions qui en sont la cause.

(ii) Dans un second temps, une modélisation "inverse" est réalisée : à partir des analyses chimiques de l'eau en plusieurs points de son cheminement, certains logiciels déterminent différents scénarios réactionnels correspondants. Un regard critique est alors requis pour déterminer les scénarios réalistes dans le contexte hydrogéochimique propre à chaque mine. Parmi les auteurs ayant appliqué cette démarche dans l'environnement minier, on peut citer Chen *et al.* (1999) et Mayo *et al.* (2000) qui utilisent le code NETPATH ainsi que Eary *et al.* (2003) qui se servent de PHREEQC.

Les hypothèses d'équilibres thermodynamiques sont fortement limitantes dans le cadre d'études appliquées à l'environnement. Des fonctionnalités cinétiques ont donc été introduites dans la plupart de ces modèles (e.g. : PHREEQC) mais elles sont pour le moment restreintes à un panel limité de réactions, souvent insuffisant pour représenter l'environnement minier. Par exemple, pour modéliser le lessivage en colonne d'un sable calco-pyriteux, Appelo *et al.* (1998) ont adapté PHREEQC en y introduisant la cinétique d'oxydation de la pyrite, de la dissolution-précipitation de la calcite et de réactions d'échange cationique et d'adsorption sur la matière

organique. Ils reproduisent ainsi les résultats de leurs essais expérimentaux. Cependant, ce modèle est spécifique à leurs expériences et limité aux réactions majeures propres au matériau étudié. Brown et Lowson (1997) ont développé leur propre modèle géochimique cinétique. Il leur permet d'estimer la qualité de l'eau au terme de l'ennoyage, juste avant le débordement. Dans ce modèle, les paramètres cinétiques sont extraits de la littérature.

2.1.3 - Modèles de transport réactif

La modélisation de la chimie de l'eau en système clos est limitante dans l'étude du milieu naturel : le transport des éléments dans l'eau est un des facteurs principaux de l'évolution des concentrations dans le temps. Pour comprendre et prédire cette évolution, des modèles couplés chimie-transport ont été développés.

- **Modèles couplés spatialisés**

Du point de vue hydrogéologique, ces codes permettent de simuler des écoulements complexes, bien qu'on trouve encore peu de configurations 3D ou réellement multiphasiques (tableau 2.7). Les équations de la mécanique des fluides sont le plus souvent résolues selon des méthodes numériques aux éléments finis ou aux différences finies. Concernant la géochimie, la plupart de ces modèles considèrent les réactions chimiques en phase aqueuse comme instantanées. Il en est souvent de même pour les réactions hétérogènes : seuls quelques auteurs proposent une approche cinétique. Par ailleurs, le système d'équations algébrique-différentielles du module géochimique est toujours résolu par la méthode de Newton-Raphson (standard ou modifiée). Ces modèles n'ayant été ni conçus ni adaptés au cas particulier de l'environnement minier, on retrouve les mêmes limites et difficultés pour représenter les vides miniers qu'avec les modèles hydrogéologiques.

Tableau 2.7. Quelques modèles de transport réactif

Code	Module Géochimique	Module Transport	Dimensions	Méthode numérique
CHEMTRAP	CHESS	SUBIEF	1D	EF
CHEQMATE	PHREEQE	–	1D	DF
PHREEQC	PHREEQE	–	1D	DF
KIRMAT	KINDIS	–	1D	DF
MINTRAN	MINTEQA2	PLUME2D, CTRAN	1, 2D	EF
HYTEC	CHESS	RT1D, METIS	1, 2D	EF
MARTHE - SCS	SCS	MARTHE	3D	DF
TAFFETAS - SCS	SCS	TAFTEYAS	3D	EF
MODFLOW (MS-VMS)	MT3D	–	3D	DF
TRIO-EF	MINEQL	–	3D	EF
3DHYDROGEOCHEM	–	–	1, 2, 3D	EF
TOUGHREACT	REACT	TOUGH2	1, 2, 3D	DF

"–" indique que le module est intégré, non disponible comme modèle séparé

EF : Eléments Finis ; DF : Différences Finies

La majorité des applications de ces modèles à l'environnement minier porte sur les tas de stériles et de déchets. Elles se limitent ainsi à la prévision de l'impact sur l'eau des effluents sortant de ces tas de résidus avec prise en compte de la migration des polluants vers l'aquifère (Salomons, 1995 ; Bain *et al.*, 2000 ; Neumann et Sami, 2002) ou non (Lin *et al.*, 1997). La modélisation du drainage minier, produit lors de la fermeture des mines par l'ennoyage des galeries oxydées, n'est que très peu répertoriée. Bain *et al.* (2001) utilisent le modèle de transport réactif MIN3P pour représenter l'évolution de l'eau lors de l'ennoyage d'une mine d'uranium. Si les résultats sont intéressants, les auteurs soulignent l'importance d'avoir des données spatialisées sur le site pour mener à bien une telle étude.

- **Autres approches**

Afin de s'affranchir des limites de la modélisation spatialisée, quelques auteurs ont mis en œuvre de nouvelles démarches pour prévoir l'évolution des concentrations dans l'eau de débordement.

Dans leur étude de l'eau de débordement de la mine de Largentière, Schmitt et Combes (1996) n'utilisent pas de modèle de transport réactif à proprement parler mais considèrent la mine dans sa globalité. Après avoir déterminé les caractéristiques géochimiques de l'eau alimentant la mine, ils modélisent son oxydation en présence de la paragenèse sulfurée des parements miniers. L'évolution de cette eau "initiale" est ensuite calculée pas à pas : à chaque pas, un kilogramme d'eau de mine est remplacé par un kilogramme d'eau d'alimentation, en présence de la fraction résiduelle des minéraux du parement rocheux. Les nouvelles concentrations de ce mélange sont déterminées par un calcul de spéciation. Ils simulent ainsi le phénomène de dilution de l'eau initiale par l'eau d'alimentation et continuent à dissoudre la blende encore présente dans la mine. Les concentrations calculées sont en bon accord avec les concentrations observées les 6 premières années. Dans la mesure où ce modèle prend en compte les conséquences du transport sur la qualité de l'eau, il peut être comparé, dans les résultats qu'il fournit, à un modèle de transport réactif.

2.1.4 - Autres types de modélisations du drainage minier

Younger (2000) a dressé un bilan des concentrations en fer observées en sortie de 81 mines de charbon de Grande-Bretagne. Le traitement statistique de ces analyses, corrélée aux caractéristiques géologiques de chaque site, lui permet de proposer une méthodologie donnant une première approximation des concentrations en fer qui pourront être observées dans une mine du même type. L'estimation est donc uniquement qualitative.

Des cartographies de sites pollués par le DMA sont réalisées par des méthodes aéroportées utilisant des techniques magnétiques, radiométriques et spectroscopiques dans le visible et l'infrarouge, comme AVIRIS (Airborne Visible and InfraRed Imaging Spectrometer, ®). L'utilisation d'une image satellite IKONOS dans le bassin aurifère du Witwatersrand (Afrique du Sud) a ainsi permis un inventaire exhaustif des caractéristiques de surface pouvant intervenir dans les processus environnementaux et leur agencement spatial (Chevrel *et al.*, 2003).

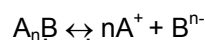
2.2 - Principes du modèle développé

2.2.1 - Modèle chimique

- Généralités

Afin de représenter les réactions chimiques entre l'eau et la roche, nous avons construit un simulateur numérique qui s'appuie sur un modèle cinétique basé sur la thermodynamique chimique dont nous décrivons brièvement les principes.

Considérons une réaction de dissolution-précipitation d'un minéral A_nB représentée par l'équation suivante :



La vitesse totale de réaction est définie par la différence entre la vitesse de dissolution (v_{diss}) et celle de précipitation (v_{pcp}) :

$$v_t = v_{\text{diss}} - v_{\text{pcp}} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} v_{\text{diss}} &= F_g \times m(t) \times a_{A_nB} \times k_{\text{diss}} \times (A_nB) \\ v_{\text{pcp}} &= F_g \times m(t) \times a_{A_nB} \times k_{\text{pcp}} \times (A^+)^n (B^{n-}) \end{aligned}$$

Le terme F_g est un facteur de forme global et exprime une surface spécifique, i.e. : *la surface de roche qui est en contact direct avec l'eau rapportée au volume total de roche*. Plus ce facteur est grand, plus la vitesse de réaction sera rapide.

L'introduction de la masse de roche restante à l'instant t , $m(t)$, permet de simuler le ralentissement de la vitesse de réaction au fur et à mesure que la quantité de minéral disponible diminue.

Le coefficient " a_{A_nB} " traduit l'accessibilité du minéral A_nB dans le fragment rocheux : contrairement à F_g qui est constant, le coefficient " a_{A_nB} " varie d'un minéral à un autre. En effet, certains minéraux peuvent être localisés en des points particuliers comme les lignes de fractures. Celles-ci sont le lieu de circulations hydrauliques

privilegiées et favorisent donc l'accessibilité de ce minéral à l'eau. Le degré de fracturation d'un échantillon influencera cette accessibilité. Par conséquent, le coefficient " a_{AnB} " variera selon le minéral et l'échantillon considérés.

Les constantes de dissolution k_{diss} et de précipitation k_{pcp} sont apparentes car elles englobent l'ensemble des mécanismes élémentaires.

L'activité des minéraux, (A_nB), comme celle de l'eau, est considérée égale à 1 (pôle pur). Celle des composés gazeux est supposée égale à leur pression partielle (gaz parfait). L'activité d'un ion dans l'eau, (A^+), est définie par : (A^+) = $\gamma_{A^+} [A^+]$ où $[A^+]$ est la concentration de l'ion A^+ en solution et γ_{A^+} est son coefficient d'activité. Pour calculer le coefficient d'activité des ions nous avons utilisé les formulations de Debye-Hückel ou de Davis en cohérence avec la base de données thermodynamique PHREEQC utilisée (tableau 2.8), selon que les paramètres spécifiques a^0 et b de l'ion sont connus.

Tableau 2.8. Calcul du coefficient d'activité des ions en solution aqueuse

Espèces chargées		Espèces non chargées
a^0 et b connus	a^0 et b inconnus	
$\log \gamma = -\frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a^0 \sqrt{\mu}} + b\mu$	$\log \gamma = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right)$	$\log \gamma = 0.1\mu$
équation étendue de Debye-Hückel	équation étendue de Davis	équation de Setchenow
<p>avec :</p> $\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Naq} \left(z_i^2 \frac{n_i}{W_{aq}} \right), \text{ la force ionique de la solution}$ <p>z_i, la charge ionique de l'ion i n_i, le nombre de moles de l'ion i Naq, le nombre d'espèces aqueuses W_{aq}, la masse de l'eau en solution : $W_{aq} \approx 1\text{kg}$ pour un volume d'eau égal à 1 litre $A = 0.5114$ et $B = 0.3288$, des constantes a^0 et b, paramètres spécifiques de l'ion</p>		

A l'équilibre, la vitesse totale de la réaction est nulle. On a alors :

$$v_t = v_{diss} - v_{pcp} = 0$$

soit : $F_g \times m(t) \times a_{AnB} \times k_{diss} (A_nB) - F_g \times m(t) \times a_{AnB} \times k_{pcp} (A^+)^n (B^{n-}) = 0$

d'où : $\left(\frac{(A^+)^n (B^{n-})}{(A_nB)} \right)_{\text{équilibre}} = \frac{k_{diss}}{k_{pcp}}$

La relation de Guldberg et Waage désignée sous le nom de "loi d'action des masses" définit la constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction chimique par :

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \left(\frac{(A^+)^n (B^{n-})}{(A_nB)} \right)_{\text{équilibre}} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} \Delta_r G^0 \text{ est l'énergie libre de la réaction en J.mol}^{-1} \\ R \text{ est la constante des gaz parfaits } R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ T \text{ est la température exprimée en degrés Kelvin} \end{array}$$

$K(T)$ ne dépend que de la température. Ces équations permettent d'exprimer k_{diss} et k_{pcp} en fonction de $K(T)$:

$$K(T) = \frac{k_{diss}}{k_{pcp}} \quad (2.1)$$

A chaque instant, l'écart à l'équilibre entre l'eau et un minéral est défini par l'indice de saturation IS :

$$IS = \log\left(\frac{(A^+)^n (B^{n-})}{(A_nB)} \right) - \log(K(T))$$

Quand $IS = 0$, l'eau est à l'équilibre avec le réactif (minéral, dans notre cas). Quand $IS < 0$ ou $IS > 0$, l'eau est, respectivement, sous ou sur saturée et capable de dissoudre ou précipiter le minéral.

Les indices de saturation ont été calculés pour chaque solution avec le logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), à l'issue des essais en réacteurs fermés.

Les valeurs des constantes d'équilibre $K(T)$ dans les conditions de température et de pression des expériences (25°C , 1 bar) sont directement issues de la base de données PHREEQC. La constante de précipitation k_{pcp} est déterminée à partir des résultats expérimentaux et k_{diss} est déduite de la relation (2.1).

Dans notre modèle, les réactions de spéciation des ions dans l'eau ont une écriture cinétique. Pour rendre compte de la grande rapidité de ces réactions par rapport à celles de dissolution-précipitation, leurs constantes k_{pcp} ont été fixées de manière à ce que k_{pcp} et k_{diss} soient toutes deux supérieures ou égales à 10^{+4} ($k_{diss} = k_{pcp} K(T)$).

Pour toutes les expériences en système ouvert, on considère que la quantité de gaz est infinie et que leur pression partielle est constante et égale à celle mesurée avec l'analyseur d'air dans le laboratoire (cf. §1.3.4) : $P_{O_2} = 21\%$; $P_{CO_2} = 0.3\%$. La pression partielle de CO_2 est donc dix fois plus élevée dans nos expériences et dans le modèle que celle de l'atmosphère.

Dans le cas des expériences en système fermé, la quantité de gaz disponible est supposée limitée au volume d'air existant au-dessus du mélange eau-roche lors de la fermeture du flacon ou de la colonne. Les pressions partielles à l'intérieur des réacteurs ne sont donc plus constantes et varient selon que les réactions produisent ou consomment les gaz dissous, e.g. : pour O_2 :

$$n_{O_{2g}}(t) = n_{O_{2g}}(t-1) + \frac{dO_2}{dt} \quad \text{et} : P_{O_2}(t) = n_{O_{2g}}(t) \times \frac{RT}{V}$$

où : $n_{O_{2g}}(t)$ est le nombre de moles de O_2 dans 1 litre de gaz à l'instant t
 $\frac{dO_2}{dt}$ est le nombre de moles d' O_2 produites entre t et $t-1$, égal à l'inverse de la vitesse totale v_t de la réaction $O_{2\text{ gaz}} \rightarrow O_{2\text{ dissous}}$
 $P_{O_2}(t)$ est la pression partielle d' O_2 à l'instant t en atmosphère (atm)
 R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.21 \cdot 10^{-2} \text{ l.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 T est la température en degrés Kelvin
 V est le volume de gaz en litres (l)

- **Estimation de la constante apparente k_{diss} de la réaction $O_{2\text{ gaz}} \rightarrow O_{2\text{ dissous}}$**

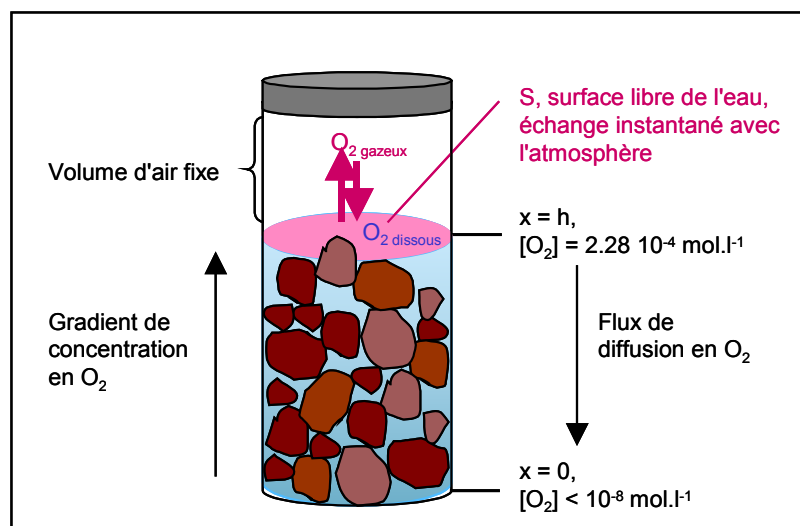


Figure 2.18. Représentation de la barrière diffusive que forme l'eau à l'oxygène

La valeur $k_{\text{diss}} = k_{\text{pcp}} \times K(T)$ associée à la réaction $\text{O}_2 \text{ gaz} \rightarrow \text{O}_2 \text{ dissous}$ a été calculée de manière à rendre compte de la diffusion de l'oxygène vers les sites réactifs de la roche dans l'eau (fig. 2.18).

On suppose que la solubilisation de l' O_2 est instantanée à la limite eau/gaz, l'eau est donc saturée vis-à-vis de l'oxygène au sommet du dispositif expérimental ($[\text{O}_2] \cong 2.29 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$). Par ailleurs, on suppose que lorsque l'oxygène est abondant, les réactions d'oxydation sont rapides et consomment l'oxygène dissous. Progressivement, on atteint un état d'équilibre où la vitesse de consommation de l' O_2 égale celle de production. Lorsque cet état est atteint la concentration d' O_2 dissous est supposée négligeable à la base du réacteur ($[\text{O}_2] < 10^{-8} \text{ mol/l}$). La loi de Fick permet de calculer le flux moyen de diffusion de l'oxygène dans l'eau (Elberling et Damgaard, 2001) :

$$J = -D \phi \frac{\partial C_x}{\partial x} \text{ en mol.dm}^{-2} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} D, \text{ le coefficient de diffusion de l'O}_2 \text{ dans l'eau} \\ D = 1.97 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2.\text{s}^{-1} \text{ à } 20^\circ\text{C} \text{ (@Richard, 1996)} \\ \phi, \text{ la porosité du milieu} \\ \frac{\partial C_x}{\partial x}, \text{ le gradient de concentration de l'O}_2 \text{ dans l'eau} \end{array}$$

La porosité ϕ est posée égale au rapport $\frac{\text{volume d'eau}}{\text{volume total}}$ (= 0.56 pour les expériences en flacons).

Pour un pas de temps donné, égal au pas de temps du modèle chimique ($\Delta t = 1 \text{ s}$), le gradient de concentration est approché (approximation du premier ordre) par le terme $\frac{\Delta C_x}{\Delta x}$ où ΔC_x est la différence de concentration entre le sommet et la base du réacteur et Δx est la hauteur du réacteur :

$$\frac{\Delta C_x}{\Delta x} = \frac{([\text{O}_2] \text{ au sommet du réacteur}) - ([\text{O}_2] \text{ à la base du réacteur})}{\text{hauteur du réacteur}} = \frac{2.28 \cdot 10^{-4}}{h} \text{ mol.dm}^{-4}$$

(= $1.83 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-4}$ pour les expériences en flacons)

Pour un pas de temps Δt , on a donc une approximation du flux $J' = D \phi \frac{\Delta C_x}{\Delta x}$. On peut alors définir une vitesse approchée de diffusion de l'oxygène à travers la surface S de l'eau (h est la hauteur du réacteur) :

$$\begin{aligned} v_{\text{diffusion}} &= J' S \\ v_{\text{diffusion}} &= D \phi \frac{\Delta C_x}{\Delta x} S \\ v_{\text{diffusion}} &= D \phi \Delta C_x \frac{S}{h} \text{ mol.s}^{-1} \end{aligned}$$

Cette vitesse correspond à une quantité d' $\text{O}_2 \text{ dissous}$ fournie au réacteur en une seconde par diffusion à travers la surface libre de l'eau.

Dans le modèle non spatialisé, tout est rapporté à un volume d'eau unité. La vitesse de la réaction $\text{O}_2 \text{ gaz} \rightarrow \text{O}_2 \text{ dissous}$ est donc exprimée en quantité d' $\text{O}_2 \text{ dissous}$ fournie par litre d'eau en une seconde. Pour estimer la quantité totale fournie au réacteur en une seconde par la réaction du modèle chimique ($v_{\text{production}}$), on a donc :

$$\begin{aligned} v_{\text{production}} &= v_{\text{réaction}} (\text{Volume d'eau}) \\ v_{\text{production}} &= v_{\text{réaction}} S h \phi \end{aligned}$$

Par conséquent, pour que les quantités d' $\text{O}_2 \text{ dissous}$ fournies au réacteur par diffusion ou par réaction chimique soit du même ordre de grandeur, on doit avoir l'équivalence :

$$v_{\text{diffusion}} = D \phi \Delta C_x \frac{S}{h}$$

$$v_{\text{diffusion}} = v_{\text{réaction}} Sh\phi$$

Ce qui entraîne :

$$v_{\text{réaction}} = D \frac{\Delta C_x}{h^2} = \frac{4.49 \cdot 10^{-11}}{h^2} \text{ en mol.s}^{-1}.\text{l}^{-1}, \text{ où } h \text{ est la hauteur du réacteur exprimée en dm}$$

La valeur $k_{\text{diss}} = k_{\text{pcp}} \times K_{\text{eq}}$ de la constante de vitesse de la réaction $\text{O}_2 \text{ gaz} \rightarrow \text{O}_2 \text{ dissous}$ est donc ajustée de manière à vérifier cette équivalence.

2.2.2 - Couplage chimie-transport

Dans l'état actuel des connaissances sur les écoulements de l'eau dans le bassin ferrifère lorrain, le comportement hydrochimique des réservoirs du bassin de Briey sera simulé à l'aide d'une approche globale de type "mélangeurs en cascade" dénommée aussi Réacteurs En Réseaux (RER).

Cette approche s'inspire de la méthode d'assemblage de réacteurs chimiques décrite par Villermaux (1993) et utilisée couramment en génie des procédés. De manière générale, elle consiste à représenter le milieu comme un système géochimique et hydrodynamique intégré. Les limites physiques du milieu sont d'abord fixées. Ensuite, la structure du réseau est définie en fonction des caractéristiques géochimiques et hydrodynamiques du système. Chaque réacteur est la représentation conceptuelle d'une entité individuelle de la totalité du système. Il est caractérisé par sa position à l'intérieur du réseau d'écoulement, son volume et son contenu initial - phases solides, liquides et gazeuses - comme présenté sur la figure 2.19. Les processus de transport entre deux réacteurs sont limités à l'advection et aux transferts de masse.

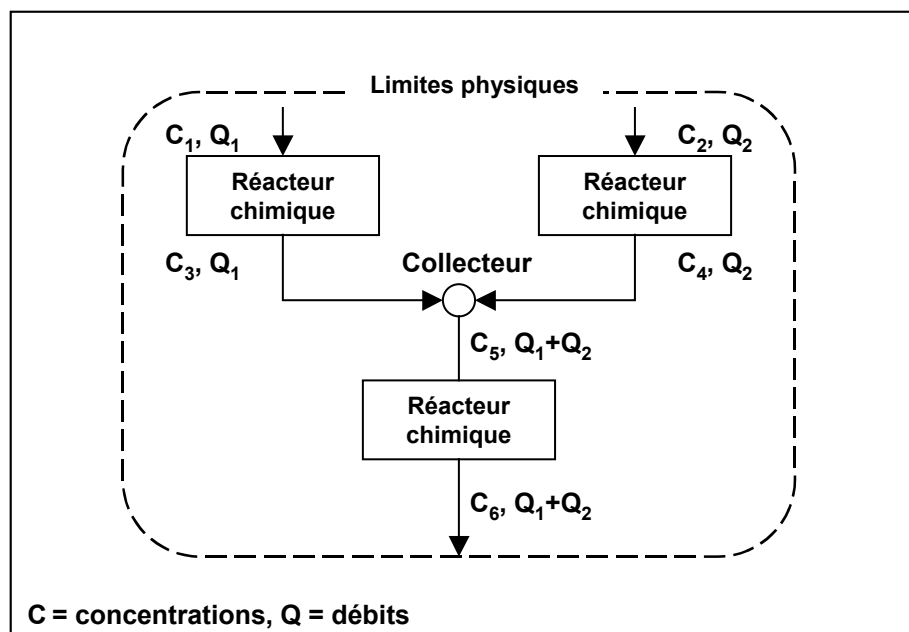


Figure 2.19. Structure générale d'un réseau de réacteurs chimiques (d'après Baranger et Kervévan, 1998)

De par sa grande flexibilité, cette approche couplée est adaptée à un large champ d'applications (expériences en cellules, ingénierie des procédés, migration des polluants...) et plusieurs codes sont basés sur ses principes. Le code IMPACT (Jauzein *et al.*, 1989), modèle de transport réactif multicomposants en milieu poreux, est l'un d'entre eux. Au BRGM, une méthodologie a été entièrement développée pour construire des Simulateurs Chimiques Spécifiques - les réacteurs - à l'aide des générateur et solveur de code ALLAN® et NEPTUNIX®. Ils peuvent être couplés à un code d'écoulement et transport - MARTHE® ou TAFFETAS® - pour effectuer des modélisations hydrogéologiques spatialisées (Kervévan *et al.*, 1998). Mais ils ont également été assemblés en réseau pour interpréter des expériences de traçage réactif en colonne (Baranger et Kervévan, 1998) ou pour modéliser l'acidification de l'eau dans les tas de stériles miniers et la neutralisation de l'eau dans les systèmes de traitements (Altmann, 1995).

Appliquée aux bassins miniers, cette méthode s'apparente au modèle GRAM (Burke et Younger, 2000 ; Adams et Younger, 2001) mais en intégrant l'aspect géochimique du drainage minier. Le bassin minier - le système - se subdivise en concessions minières ou réservoirs - les réacteurs chimiques - hydrauliquement interconnectés. A tout instant t , chaque réacteur est caractérisé par un débit d'entrée Q_e , un débit de sortie Q_s prenant en compte les débits de débordement, surpompages, prélèvements et/ou fuites (fig. 2.18), un volume d'eau V , variant avec les fluctuations du niveau piézométrique, et une masse M de roche. Lorsque l'eau circule dans le réservoir, elle réagit avec les minéraux de la roche et change de composition. Le réacteur chimique est décrit comme un mélangeur parfait à régime variable, par l'équation de conservation de la masse suivante (Villermaux, 1993) (fig. 2.20) :

$$Q_s C_s = Q_e C_e + V(t) \left(v_t \right) - \frac{d(V(t)C(t))}{dt}$$

Q_s = débit en sortie du réacteur (l/s)

Q_e = débit en entrée du réacteur (l/s)

C_s = concentration en sortie du réacteur = $C(t-1)$ (mol/l)

C_e = concentration en entrée du réacteur (mol/l)

$C(t)$ = concentration dans le réacteur (mol/l)

$V(t)$ = volume d'eau dans le réacteur (l)

$d(V(t)C(t))/dt$ = accumulation du composé chimique dans l'eau du réacteur (mol/s)

v_t = vitesse de production ou de consommation de l'élément considéré (mol/l/s)

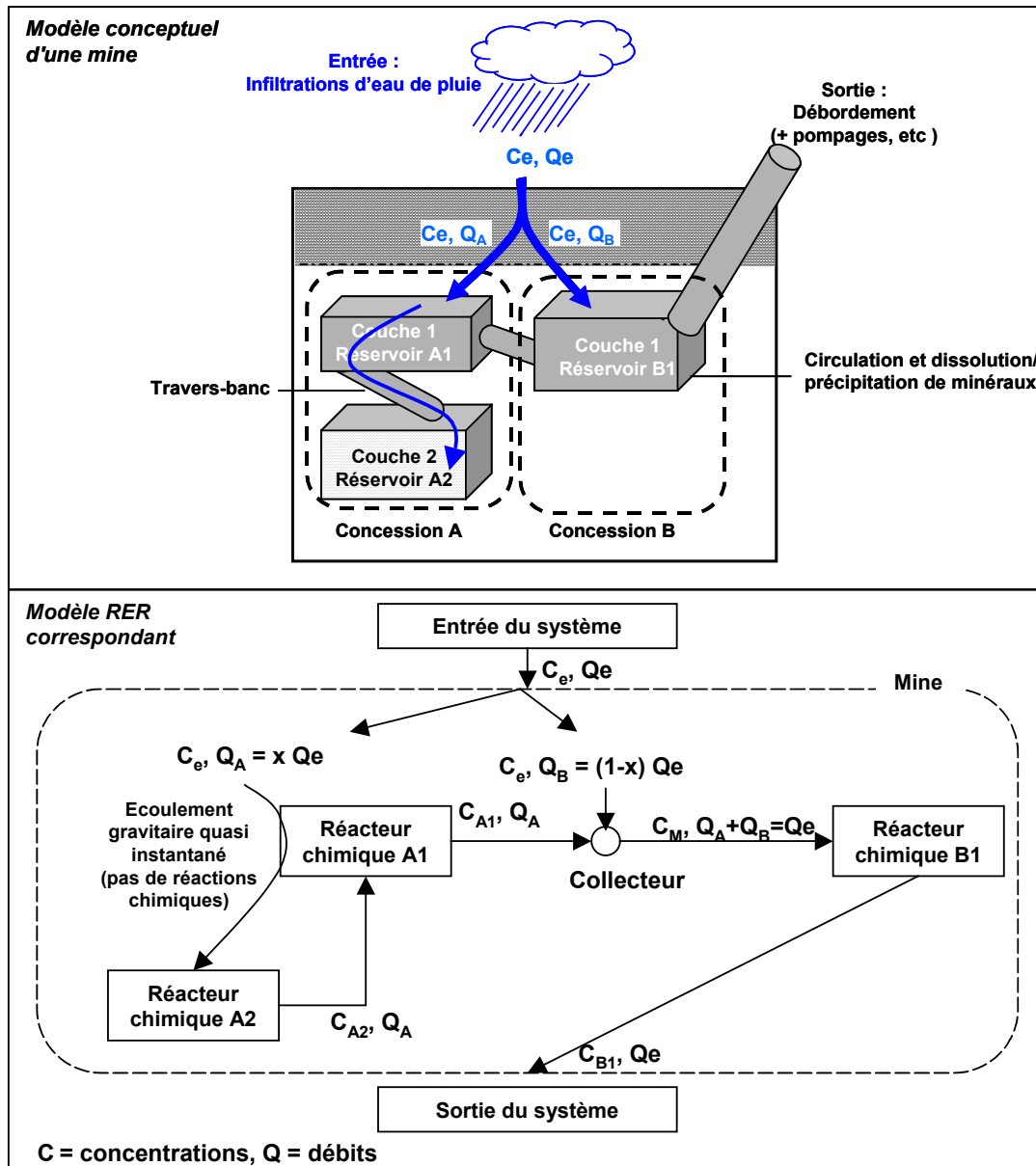


Figure 2.20. Principe de la modélisation des réservoirs miniers selon l'approche RER

Dans ce modèle, le terme v_i traduit la vitesse de production ou de consommation de chaque élément dans le réacteur. Il est le résultat du modèle chimique présenté plus tôt. Cette démarche a été appliquée à la concession minière de Saizerais (Collon *et al.*, 2000 ; Collon *et al.*, 2002a). Elle n'utilisait qu'un modèle chimique simplifié ne s'intéressant qu'aux concentrations de l'eau en sulfate. L'adéquation des résultats du simulateur avec les observations de dix années de débordement a confirmé que le comportement global de la mine de fer de Saizerais est assimilable à celui d'un assemblage de mélangeurs parfaits. L'intégration d'un modèle chimique complet et adapté au milieu étudié permet de modéliser l'évolution des concentrations des éléments majeurs dans l'eau et donc d'étendre les capacités prédictives du simulateur.

Le modèle couplé chimie-transport est tout d'abord employé pour interpréter les expériences de lessivage en colonne (fig. 2.21) : chaque colonne sera modélisée par un ou plusieurs mélangeurs parfaits selon les résultats des expériences de traçage. Le couplage chimie-transport sera ensuite mis en œuvre sur le bassin Sud de Briey (cf. chap. 5).

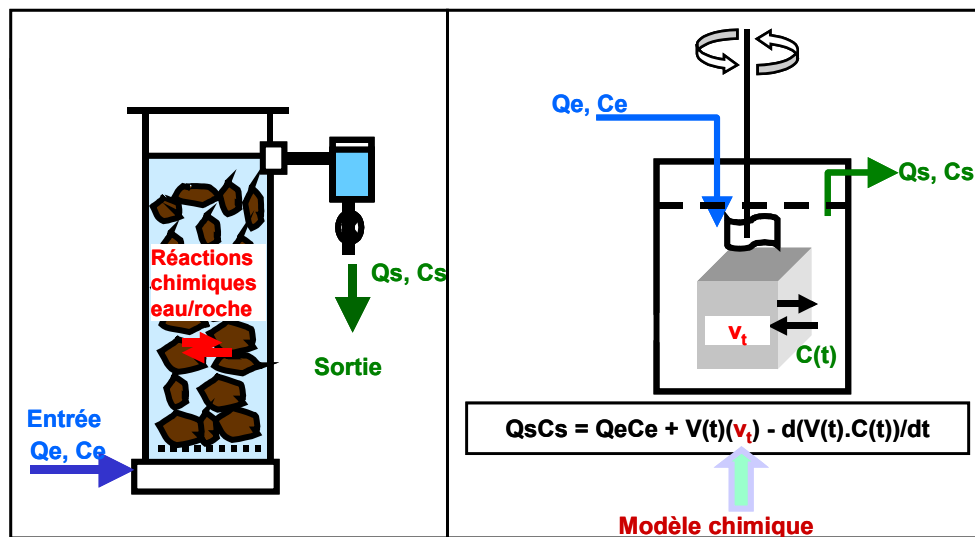


Figure 2.21. Simulation des expériences en colonne : le mélangeur parfait

2.3 - Simulateur numérique

2.3.1 - Matlab® et Simulink®

Le simulateur numérique a été construit avec l'interface graphique SIMULINK® de MATLAB®. Dans sa version actuelle, MATLAB®, abréviation de MATrix LABoratory, est écrit en C par The MathWorks Inc. Ce système intègre des fonctions d'analyse numérique, de calcul matriciel, de traitement du signal, de visualisation graphique 2D et 3D, ... (Mokhtari et Mesbah, 1997). Il peut être utilisé de façon interactive ou en mode programmation (écriture de scripts).

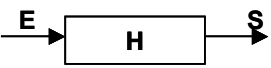
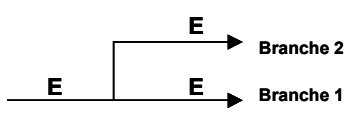
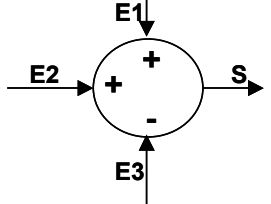
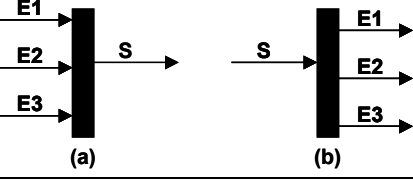
L'interface graphique SIMULINK® a été conçu pour la modélisation et la simulation de systèmes dynamiques en utilisant une représentation de type schémas-blocs qui s'appuie sur le formalisme des graphes de liaison. Il possède une vaste bibliothèque de blocs fonctionnels que l'utilisateur peut compléter à sa convenance, et offre la possibilité de hiérarchiser le système modélisé par la création de sous-systèmes. Le système peut recevoir des données de l'espace de travail de MATLAB® ou y envoyer des données de sortie. A chaque simulation, SIMULINK® crée un fichier fonction, dit fonction S qui peut être appelé sous MATLAB®. Grâce à la présence d'un opérateur d'intégration, SIMULINK® permet de résoudre des équations ou systèmes d'équations différentielles ordinaires, linéaires ou non. De même, les équations de récurrence discrètes, linéaires ou non, peuvent être résolues en utilisant l'opérateur retard. Différentes méthodes de résolution sont disponibles pour un pas de temps fixe - e.g. : *Euler*, *Heune*, ..., *Dormand-Prince* - et variable - e.g. : *Dormand-Prince*, *Adams*, *Stiff-Trapezoidal*, *Stiff-TRBDF2*, ... - correspondant à des ordres plus ou moins élevés.

2.3.2 - Schémas-blocs et graphes de liaison

Les graphes de liaison - Bond-Graph en anglais - sont un langage graphique de représentation des systèmes physiques appartenant à la classe de type réseau. Ils sont basés sur l'identification et l'idéalisation des caractéristiques intrinsèques des milieux physiques et sur la structuration d'un système physique complexe sous forme de réseau (Maschke, 1992). Initialement, ces représentations graphiques concernaient un domaine spécifique et s'apparentaient à des structures matérielles visibles comme les schémas électriques. Aujourd'hui les graphes de liaisons sont utilisés dans tous les domaines de la physique. Ce langage est unifié car fondé sur la notion d'analogie.

Tout comme les graphes de liaisons dont ils sont dérivés, les schémas-blocs, ou schémas fonctionnels, permettent de représenter de manière graphique un système linéaire. Ils sont construits d'après un graphisme très simple constitué de blocs rectangulaires et de liens (Auroy, 2000). Chaque bloc matérialise une fonction à assurer. Les liens, munis de flèches pour indiquer le sens de l'écoulement, représentent les flux de matières d'entrée, de sortie et de liaisons. Ils portent donc les variables intermédiaires et globales du système. L'allure générale du schéma renseigne sur sa structure (boucle ouverte, boucle fermée) (Papanicola, 1998). Le tableau 2.9 donne quelques bases du formalisme des schémas-blocs.

Tableau 2.9. Formalisme des schémas-blocs (exemples)

Type d'éléments	Représentation graphique	Caractéristiques
Bloc		Le bloc possède une entrée et une sortie. H est la fonction de transfert du bloc. Elle est déterminée d'après les équations de fonctionnement. $S = H.E$
Jonction		La variable de la branche 1 (E) est identique à celle de la branche 2, un prélèvement d'information ne modifie pas la variable
Sommateur		Les sommateurs permettent d'additionner et soustraire des variables, ils possèdent plusieurs entrées mais une seule sortie. Ici : $S = E1 + E2 - E3$
Multiplexeur/démultiplexeur		Le multiplexeur (a) permet de combiner n signaux vectoriel en 1 signal vectoriel de dimension n. Ici : $\langle S \rangle = \langle E1, E2, E3 \rangle$ Le démultiplexeur (b) fait l'opération inverse.
...

2.3.3 - Application : construction du modèle

Les simulations sont réalisées avec un pas de temps variable et avec la méthode de résolution Stiff-TRBDF2. Une unité de temps correspond à une seconde. Le pas de temps initial est fixé à 10^{-20} s, le pas de temps minimum à 10^{-300} s et le pas de temps maximum est ajusté automatiquement. La tolérance relative imposée - i.e. : la différence relative de valeur à t de toute variable du système par rapport à sa valeur à t-1 - est de 10^{-5} et la tolérance absolue est fixée à 10^{-60} .

• Modèle chimique

Le modèle chimique a été construit de manière indépendante du modèle de transport pour simuler les essais en réacteurs fermés. Il se subdivise en cinq sous-systèmes principaux (fig. 2.22) :

- deux sous-systèmes "données" permettant de définir les paramètres : le premier concerne la composition minéralogique initiale de la roche tandis que le second s'intéresse à la composition initiale de l'eau et des gaz,

- deux sous-systèmes "résultats", l'un présentant l'évolution minéralogique de la roche au cours de la simulation et l'autre fournissant l'évolution de la composition chimique de l'eau et de la phase gazeuse,
- et un cinquième sous-système "chimie" qui contient le modèle chimique à proprement parler.

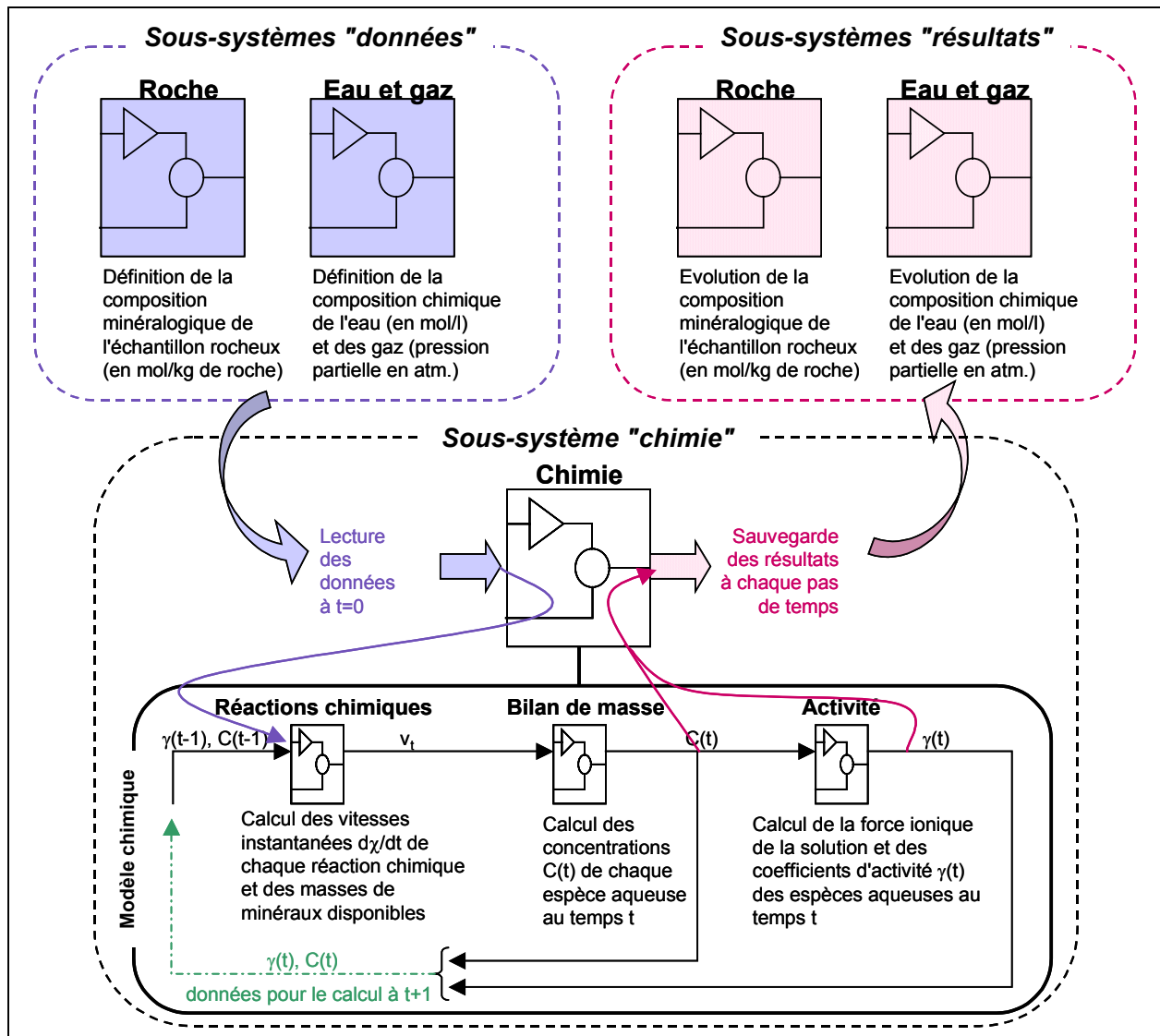
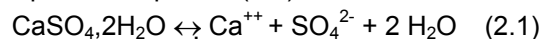


Figure 2.22. Présentation schématique de l'organisation du simulateur chimique

Dans ce dernier sous-système, les calculs sont effectués à chaque pas de temps en trois phases (fig. 2.22). Tout d'abord, un module "réactions chimiques" calcule la production/consommation instantanée de chaque élément pour chacune des réactions intégrées dans le modèle. Il utilise à cet effet les concentrations et les coefficients d'activité des espèces aqueuses calculées au pas de temps précédent. Un deuxième module "bilan de masse" intègre ensuite ces valeurs par rapport au temps pour déterminer les nouvelles concentrations du système. Ces dernières sont enfin utilisées dans un module "activité" pour calculer la force ionique de la solution et le coefficient d'activité de chaque espèce aqueuse au pas de temps considéré.

Pour exemple, la figure 2.23 illustre le simulateur de la vitesse de la réaction de dissolution/ précipitation du gypse (équation (2.1)) et qui correspond à l'équation (2.2) :



$$v_t = v_{\text{diss}} - v_{\text{pcp}} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} v_{\text{diss}} &= (\text{ctrl}) * k_{\text{diss}} (\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \\ v_{\text{pcp}} &= (\text{ctrl}) * k_{\text{pcp}} (\text{Ca}^{++})(\text{SO}_4^{2-})(\text{H}_2\text{O})^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

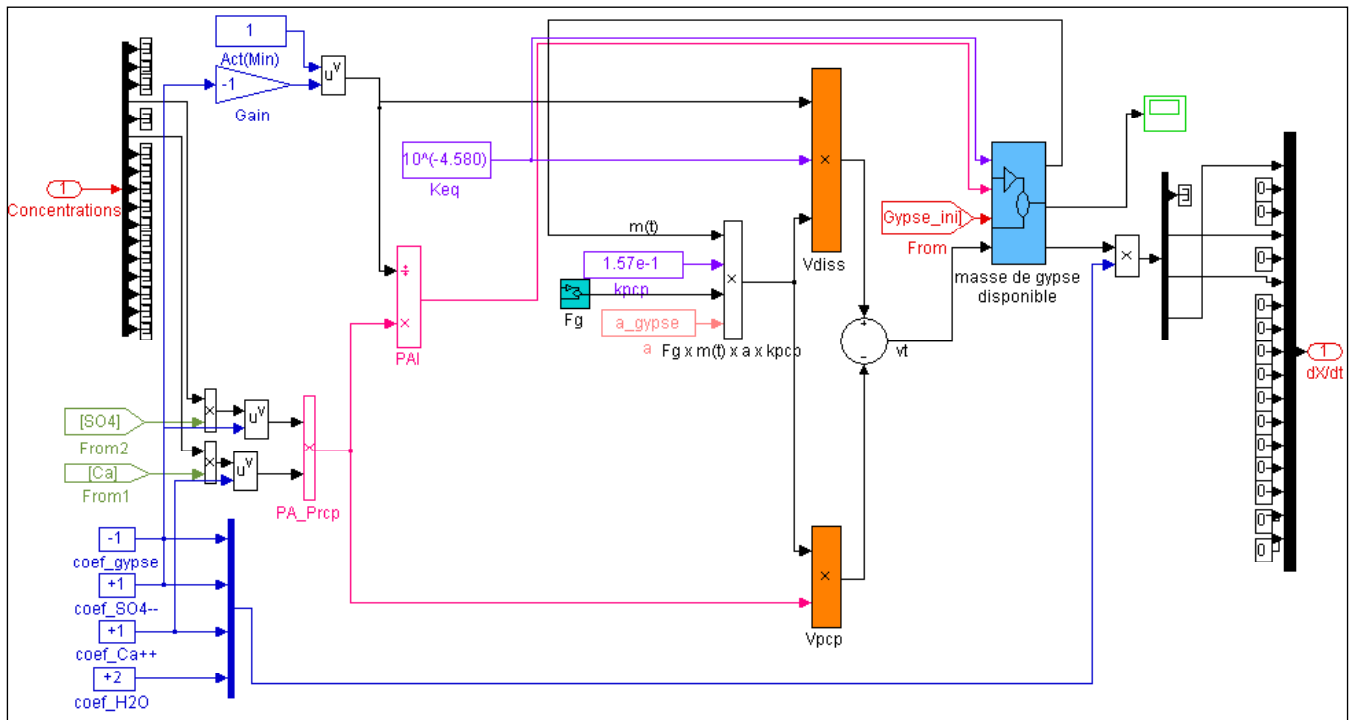


Figure 2.23. Modélisation sous SIMULINK® du calcul de la vitesse de la réaction de dissolution / précipitation du gypse et des productions/ consommations instantanées des éléments associés

• Modélisation couplée chimie-transport

Le simulateur du modèle couplant chimie et transport s'organise en six sous-systèmes principaux. Les sous-systèmes de types "données" et "résultats" utilisés dans le modèle chimique sont conservés et un sous-système "Débits" se rajoute à cet ensemble pour définir les débits traversant le système. Le sous-système "chimie" est remplacé par un sous-système "couplage". Ce dernier peut-être formé, selon le système à modéliser, d'un seul ou de plusieurs sous-systèmes "mélangeur parfait" en série et/ou en parallèle (fig. 2.24). En fonction du débit et des concentrations en entrée du réservoir, le sous-système "mélangeur parfait" détermine les concentrations dans le réservoir et les masses extraites à tout instant. Afin d'accélérer le temps de calcul, l'équation 2.3 du mélangeur parfait (p. 82) est intégrée en fonction du temps pour exprimer directement la concentration des éléments à l'instant t sans avoir recours à la résolution d'une équation différentielle (2.4) :

$$\text{Equation intégrée :} \quad C_{t=t} = \frac{1}{V_{t=t}} \int_0^{t-1} (Q_e C_e + V(t)(v_t) - Q_s C(t)) dt + \frac{V_{t=0} C_{t=0}}{V_{t=t}} \quad (2.4)$$

Le terme v_t de production/consommation instantanée de chaque élément au sein du réacteur est défini dans le sous-système "Réactions chimiques" directement construit à partir du modèle chimique. Le sous-système "Activité" fournit le coefficient d'activité de chaque espèce aqueuse et le sous-système "Bilan de masse" réalise l'intégration des valeurs. Le sous-système "Débordement" évalue, en fonction du débit d'entrée, le volume d'eau dans le réservoir, s'il y a ou non débordement et le débit de sortie correspondant (fig. 2.25).

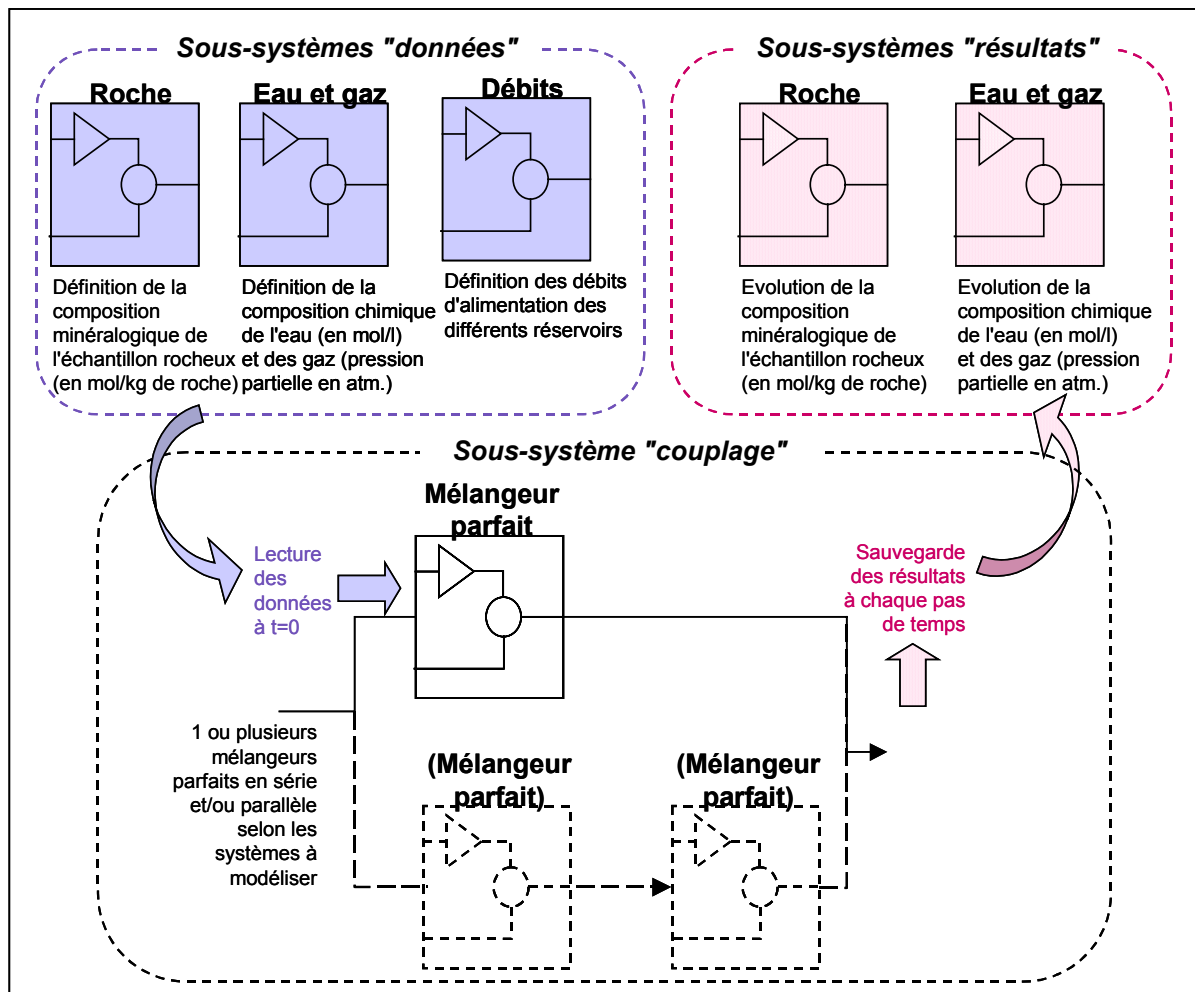


Figure 2.24. . Présentation schématique de l'organisation du simulateur couplé chimie-transport

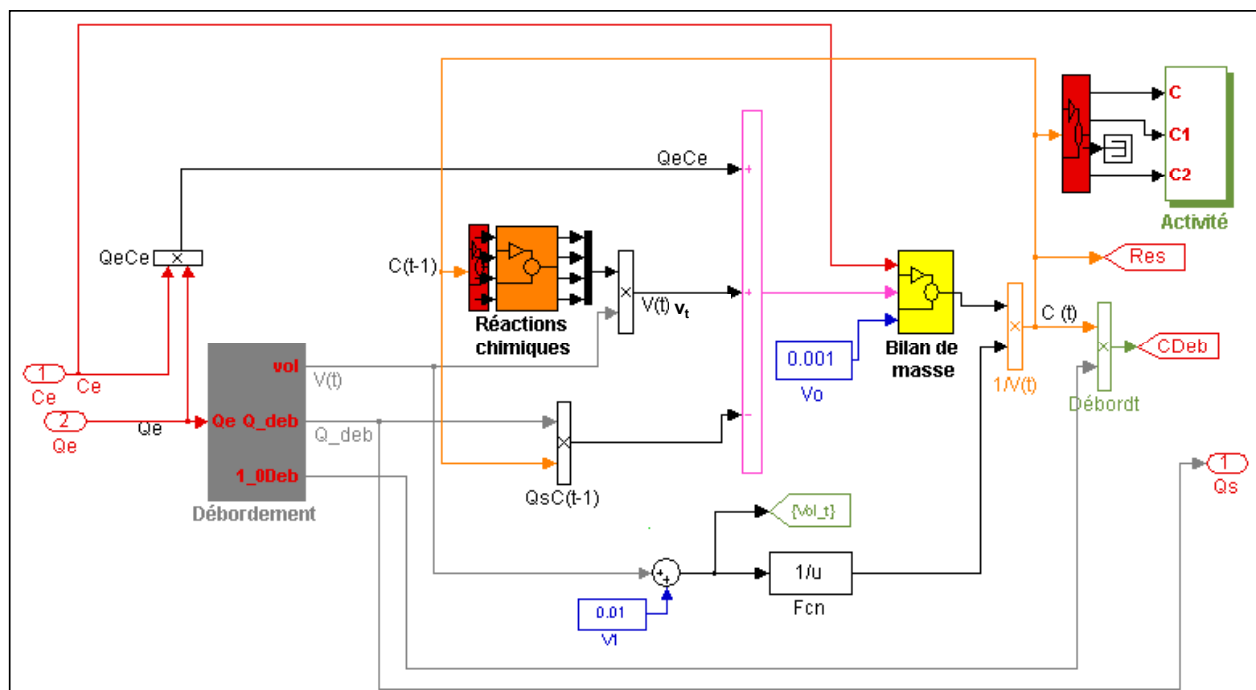


Figure 2.25. Modélisation sous SIMULINK® de l'équation intégrée du mélangeur parfait (2.4)

3 - CONCLUSION

Des dispositifs expérimentaux ont été spécialement conçus pour l'étude du drainage minier dans le contexte ferrifère lorrain. Ils s'inspirent de techniques déjà éprouvées. Ces différents dispositifs permettront :

- de définir l'équilibre chimique eau-roche,
- de connaître la variabilité géographique et stratigraphique de la réactivité des roches à différentes échelles,
- de qualifier l'homogénéité de la solution lors de l'ennoyage de roches en colonne,
- de caractériser l'évolution de la composition des gaz et l'influence de la teneur en gaz dissous sur les réactions chimiques eau-roche,
- de déterminer l'évolution chimique de l'eau postérieurement à l'ennoyage, lorsque le système est alimenté par l'infiltration d'eau de pluie et déborde par les anciennes descenderies.

Avec les résultats d'une analyse minéralogique complète de chacun des échantillons du bassin Nord de Briey, ces essais doivent nous aider à établir des hypothèses concernant l'origine minéralogique et les réactions chimiques susceptibles d'expliquer les caractéristiques du drainage minier dans le BFL.

Les principes d'un modèle chimique cinétique ont été posés. Celui-ci considère les phases gazeuses, solides et liquides. Il prend en compte la spéciation des ions en solution et la barrière que constitue l'eau à la diffusion de l'oxygène vers les sites réactifs. Seul, il permettra de modéliser les essais en système fermé. Couplé à un modèle de transport, il sera utilisé pour reproduire les expériences en système ouvert. Les résultats de ces simulations numériques, réalisées avec le logiciel SIMULINK® de MATLAB®, serviront à valider, confirmer et compléter les hypothèses énoncées au terme des essais de laboratoire.

Enfin, l'approche globale employée sera finalement appliquée à la modélisation du bassin Sud de Briey pour en vérifier l'applicabilité à l'échelle d'un bassin minier.

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

1 - ETUDE MINÉRALOGIQUE

Les douze échantillons prélevés dans le bassin Nord de Briey ont fait l'objet d'une étude minéralogique complète comprenant l'observation de lames minces (annexe III.1) et sections polies (annexe III.2) au microscope à lumière transmise et au microscope à lumière réfléchie, une diffraction aux rayons X (annexe III.3) et une analyse chimique élémentaire. Une observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) a également été effectuée sur quelques fragments rocheux (annexe III.4).

1.1 - Deux types de roches

Deux types d'échantillons ont été distingués : les "crassins", et les "intercalaires marneux" (Collon *et al.*, 2003). Les crassins sont les morceaux de roche du toit des couches grise et jaune sauvage. Les blocs rocheux prélevés sur la paroi des travers-bancs sont des intercalaires marneux. Les échantillons détachés du toit de la couche brune correspondent à un faciès intermédiaire entre la ferriarénite oolithique, qui forme l'horizon minéralisé, et l'intercalaire marneux. Ils sont classés avec ces derniers (tableau 3.1) car ils ont une minéralogie proche.

Tableau 3.1. Classification des douze échantillons du bassin Nord en fonction de leurs caractéristiques minéralogique

Type	Provenance	Echantillons
Crassins	Toit	TtG2, TtJ1, TtJ2
Intercalaires marneux	Toit	TtB1, TtB2, TtB3
	Travers-banc	TbBG1, TbBG2, TbGJ1, TbGJ2, TbGJ3, TbJR,

Les échantillons de crassins sont des calcaires coquilliers grossiers ou lumachelles. Ils ont une stratification oblique plus ou moins développée (fig. 3.1).

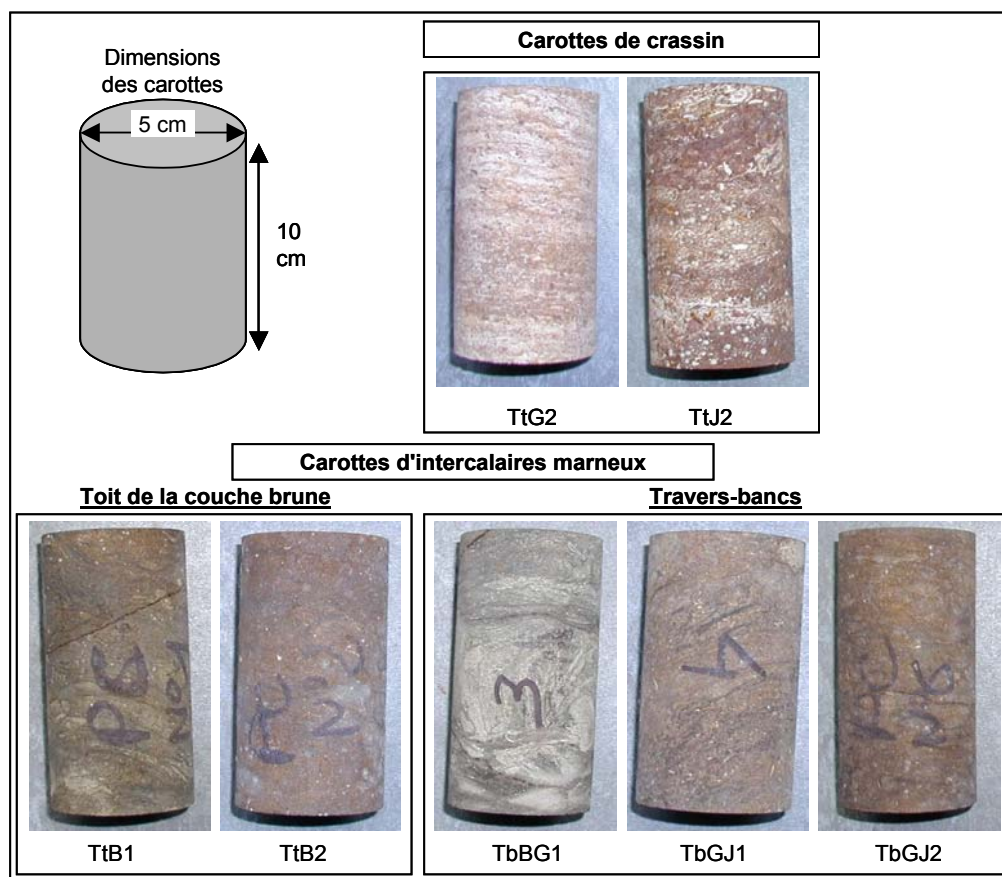


Figure 3.1. Organisation des échantillons à l'échelle décimétrique

Les intercalaires marneux, siltites argileuses et carbonatées, s'organisent en rythmes décimétriques à pluridécimétriques. Leur composition est alternativement à dominance calcaire ou argileuse. Ils présentent une stratification plane ou ondulée fortement déformée (fig. 3.1) par la bioturbation et, probablement, par le départ naturel de l'eau du sédiment en cours de compaction. Ils sont marqués par des passées carbonatées à débris coquilliers plus ou moins grossiers, à l'allure souvent pseudobréchique, qui peuvent être attribuées à des dépôts de tempêtes (Dagallier, 1997). Ils sont très hétérogènes en apparence (couleur, bioturbation, ...).

Les intercalaires marneux et les crassins contiennent tous deux :

- des carbonates (fig. 3.2), essentiellement sous la forme de calcite et, à moindre teneur, de sidérite et de dolomite. Les carbonates constituent la phase de liaison des crassins (ciment sparitique) et, localement, des "marnes". Leur forte teneur dans la roche est également liée à l'abondance des débris coquilliers,
- du quartz (fig. 3.2), élément détritique d'origine continentale,
- de la goethite, principal constituant des oolithes ferrifères. Elle imprègne également quelques débris coquilliers et elle est parfois accompagnée d'hématite (fig. 3.2).

Les intercalaires marneux se caractérisent par la présence supplémentaire :

- de pyrite en amas framboïdes dispersés dans la matrice (fig. 3.2),
- de sulfates. Difficilement identifiables sur les lames minces ou les sections polies, les sulfates, essentiellement gypse, ramsbeckite, szomolnokite et jarosite, ont été identifiés grâce à la diffraction aux rayons X,
- de phyllosilicates (chlorite ferrière, illite, kaolinite et mica) formant la majeure partie du ciment intergranulaire et indiquant un mode de dépôt de type "slikke" *,
- de plagioclases et microcline.

Dans chacun des deux types, les échantillons sont formés des mêmes minéraux mais dans des proportions variables qui reflètent une roche de type détritique. Par exemple, la quantité de S contenue dans l'échantillon d'intercalaire marneux entre les couches brune et grise TbBG1 est deux fois plus grande que celle de l'échantillon du même niveau TbBG2. Les variations de composition chimique élémentaire sont indépendantes de l'origine géographique des blocs rocheux (tableau 3.2). Il n'existe donc aucun moyen d'extrapoler la composition minéralogique d'un échantillon en termes quantitatifs à partir de ses voisins, même s'ils ne sont espacés que d'une dizaine de mètres.

Les tendances restent néanmoins les mêmes et s'accordent avec les résultats de l'étude minéralogique : le Ca, le C, le Fe et le Si qui sont contenus dans les carbonates, la goethite et le quartz sont les éléments dominants. On remarque que le S est présent dans les crassins mais en quantité 10 fois plus petite que dans les intercalaires marneux.

Tableau 3.2. Composition chimique élémentaire de chaque échantillon, exprimée en mol/kg de roche

	L.D. *	Crassins			Intercalaires marneux								
		TtG2	TtJ1	TtJ2	TtB1	TtB2	TtB3	TbBG1	TbBG2	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3	TbJR
Al ₂ O ₃	9.8 10 ⁻³	3.32 10 ⁻¹	2.92 10 ⁻¹	3.93 10 ⁻¹	8.28 10 ⁻¹	8.41 10 ⁻¹	5.19 10 ⁻¹	6.34 10 ⁻¹	4.71 10 ⁻¹	7.74 10 ⁻¹	9.37 10 ⁻¹	7.55 10 ⁻¹	6.14 10 ⁻¹
B	9.26 10 ⁻⁵	5.46 10 ⁻³	7.22 10 ⁻³	7.78 10 ⁻³	6.11 10 ⁻³	6.67 10 ⁻³	6.11 10 ⁻³	3.89 10 ⁻³	2.96 10 ⁻³	6.57 10 ⁻³	6.94 10 ⁻³	6.30 10 ⁻³	5.28 10 ⁻³
CaO	1.78 10 ⁻²	4.50	4.46	3.99	2.61	2.04	3.24	4.52	5.39	2.85	1.97	2.71	3.42
CO ₂	2.27 10 ⁻³	4.36	4.41	3.88	2.82	2.25	3.18	4.52	5.78	2.96	2.09	2.86	3.60
Fe ₂ O ₃	6.27 10 ⁻³	2.28	2.46	2.46	1.67	1.89	2.20	8.72 10 ⁻¹	1.02	1.85	1.83	1.74	1.36
K ₂ O	5.31 10 ⁻³	1.49 10 ⁻²	1.27 10 ⁻²	2.97 10 ⁻²	1.19 10 ⁻¹	1.14 10 ⁻¹	4.03 10 ⁻²	9.45 10 ⁻²	5.10 10 ⁻²	1.05 10 ⁻¹	1.48 10 ⁻¹	1.18 10 ⁻¹	9.77 10 ⁻²
MgO	2.48 10 ⁻²	1.99 10 ⁻¹	1.56 10 ⁻¹	2.43 10 ⁻¹	5.71 10 ⁻¹	5.48 10 ⁻¹	3.90 10 ⁻¹	4.24 10 ⁻¹	4.19 10 ⁻¹	4.29 10 ⁻¹	4.54 10 ⁻¹	4.59 10 ⁻¹	4.19 10 ⁻¹
MnO	4.23 10 ⁻³	3.67 10 ⁻²	5.64 10 ⁻²	4.23 10 ⁻²	1.55 10 ⁻²	1.69 10 ⁻²	2.12 10 ⁻²	1.69 10 ⁻²	2.82 10 ⁻²	2.12 10 ⁻²	1.69 10 ⁻²	2.26 10 ⁻²	2.54 10 ⁻²
Na ₂ O	8.06 10 ⁻³	<L.D.	8.06 10 ⁻³	1.45 10 ⁻²	2.42 10 ⁻²	2.26 10 ⁻²	9.68 10 ⁻³	2.42 10 ⁻²	8.06 10 ⁻³	1.77 10 ⁻²	9.68 10 ⁻³	2.10 10 ⁻²	1.61 10 ⁻²
P ₂ O ₅	3.52 10 ⁻³	7.54 10 ⁻²	9.15 10 ⁻²	8.87 10 ⁻²	5.00 10 ⁻²	6.13 10 ⁻²	7.68 10 ⁻²	3.87 10 ⁻²	4.15 10 ⁻²	4.65 10 ⁻²	4.51 10 ⁻²	5.07 10 ⁻²	4.58 10 ⁻²
S	3.12 10 ⁻³	1.31 10 ⁻²	1.50 10 ⁻²	1.53 10 ⁻²	1.53 10 ⁻¹	1.62 10 ⁻¹	4.67 10 ⁻²	2.46 10 ⁻¹	1.12 10 ⁻¹	1.56 10 ⁻¹	2.68 10 ⁻¹	1.74 10 ⁻¹	1.18 10 ⁻¹
SiO ₂	3.33 10 ⁻²	1.27	6.87 10 ⁻¹	1.28	4.78	4.85	3.07	4.52	3.12	3.98	5.18	4.49	4.82
Sr	2.28 10 ⁻⁵	2.68 10 ⁻³	3.54 10 ⁻³	3.03 10 ⁻³	3.25 10 ⁻³	2.91 10 ⁻³	3.48 10 ⁻³	4.85 10 ⁻³	5.02 10 ⁻³	3.31 10 ⁻³	2.80 10 ⁻³	3.03 10 ⁻³	3.60 10 ⁻³
TiO ₂	6.26 10 ⁻³	1.63 10 ⁻²	1.25 10 ⁻²	1.88 10 ⁻²	5.38 10 ⁻²	5.38 10 ⁻²	3.25 10 ⁻²	4.51 10 ⁻²	3.00 10 ⁻²	5.01 10 ⁻²	6.13 10 ⁻²	5.13 10 ⁻²	4.38 10 ⁻²

* L.D. : Limite inférieure de détection

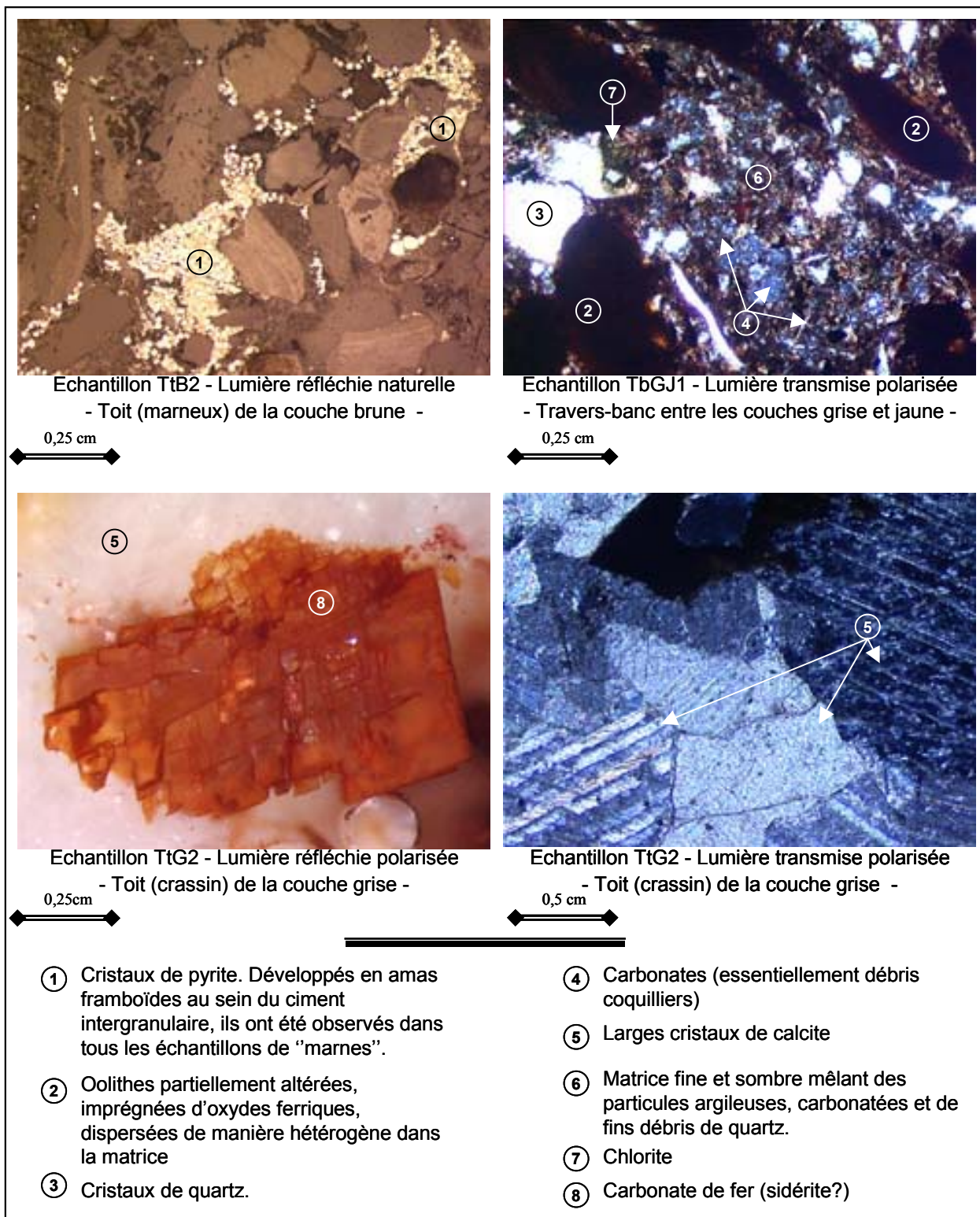


Figure 3.2. Observations en lumière réfléchie de sections polies et en lumière transmise de lames minces des échantillons de travers-banc et de crassin du BFL

1.2 - La pyrite et le gypse

La pyrite a été détectée en traces par la diffraction aux rayons X. L'observation de sections polies a permis de confirmer sa présence dans tous les échantillons d'intercalaire marneux. Elle se présente en amas framboïdes dispersés dans le ciment intergranulaire (fig. 3.3), sa forme la plus réactive (Younger et al., 1998). Sa présence témoigne d'un milieu de diagenèse fortement réducteur. L'apparition de conditions oxydantes, lors de l'ouverture de la mine, entraîne une oxydation des cristaux superficiels de pyrite, i.e. : *présents à la surface des grains, à l'interface air/roche*.

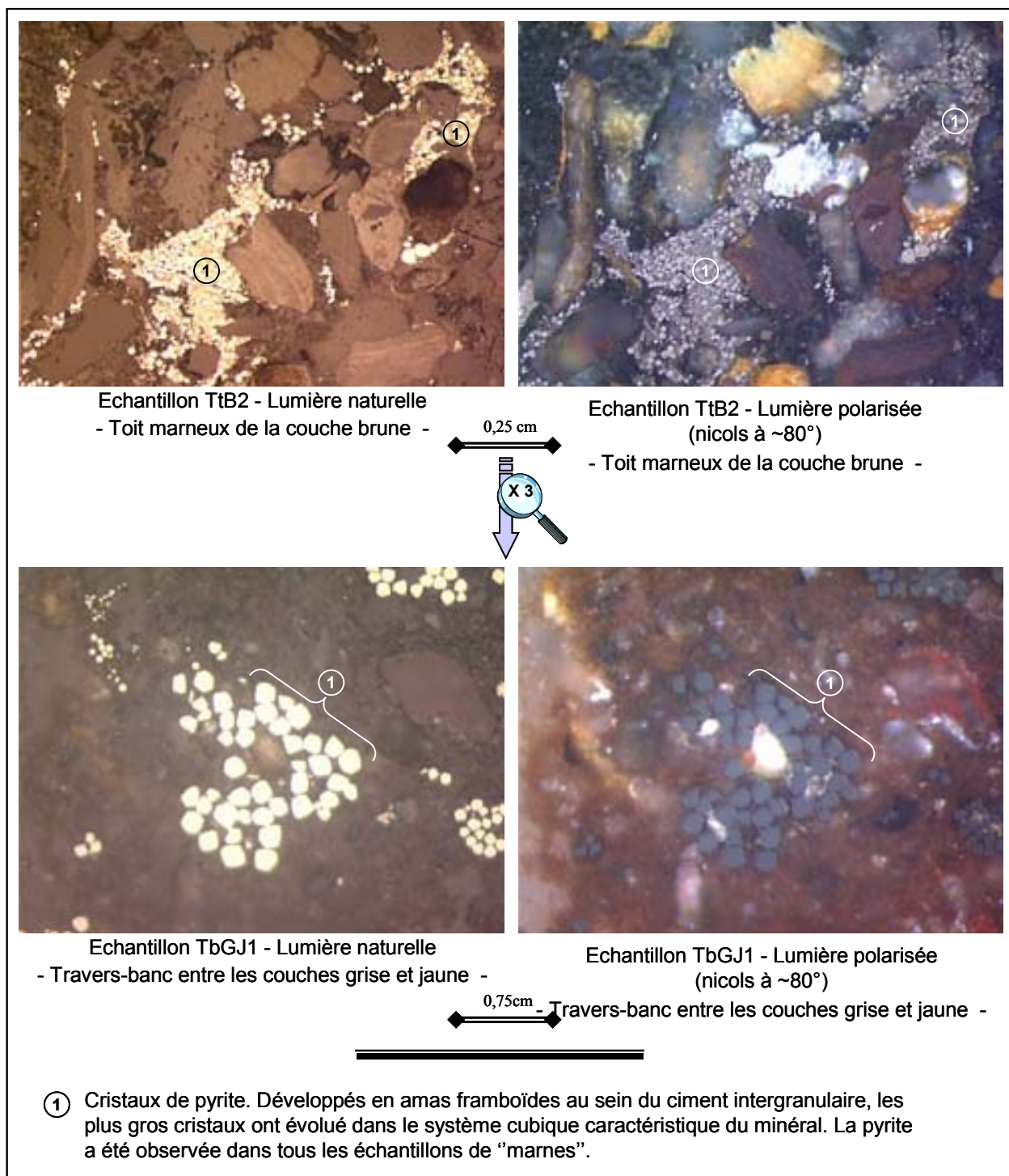


Figure 3.3. Observation de sections polies d'intercalaires marneux en lumière réfléchie : cristaux de pyrite.

Dans la plupart des échantillons de travers-banc, l'analyse diffractométrique a révélé l'existence de sulfates en infratrace dont les plus fréquents sont le gypse, la ramsbeckite (sulfate de cuivre hydraté $\text{Cu}_{15}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{22}, 6\text{H}_2\text{O}$) et/ou la szomolnokite ($\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{O}$). Cette analyse, qui porte sur l'échantillon dans sa globalité, ne permet pas de trancher sur les proportions relatives des divers sulfates. Ces minéraux ne peuvent être identifiés sur les sections polies et les lames minces.

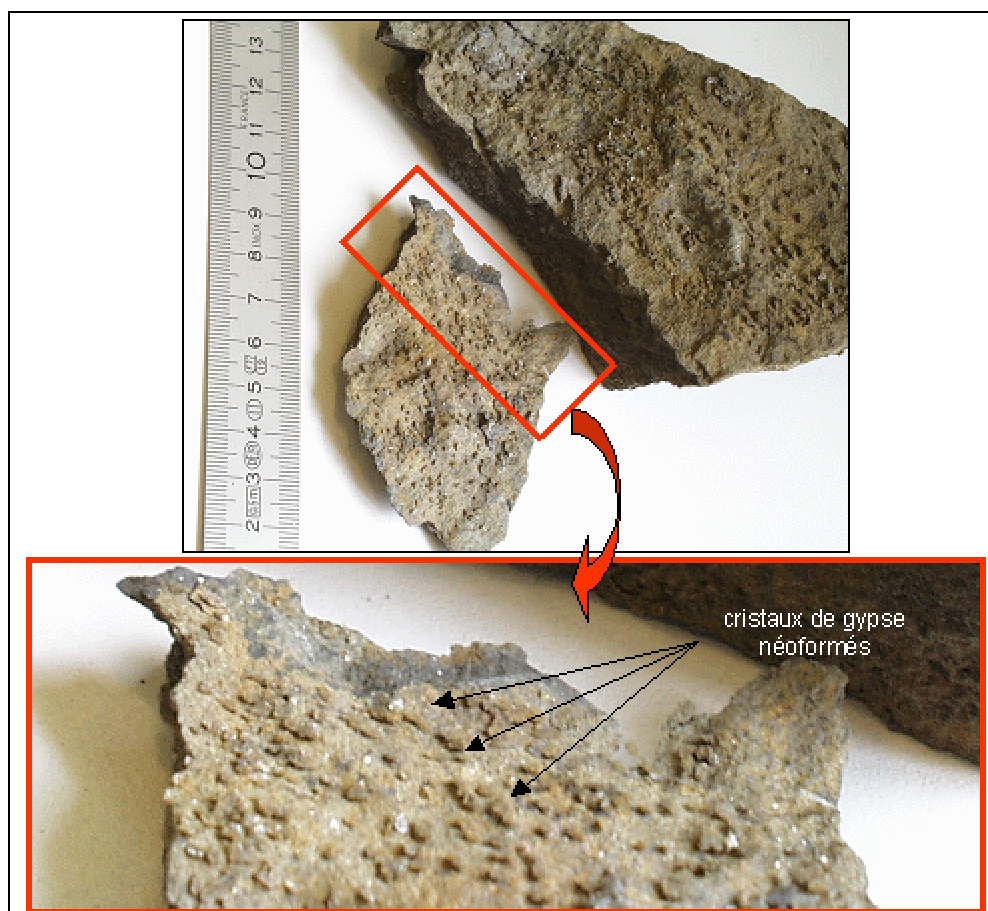


Figure 3.4. Cristaux néoformés sur les plans de fracture

Par contre, des cristaux néoformés sont visibles à l'œil nu sur les plans de fractures de plusieurs échantillons de travers-banc (fig. 3.4). Une analyse chimique élémentaire réalisée sur ces cristaux (tableau 3.3) montre qu'ils contiennent une même quantité de Ca que de S, qui seraient ces principaux constituants. La diffraction aux rayons X (fig. 3.5) confirme ces résultats et démontre que ces cristaux néoformés correspondent à du gypse : $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Les autres éléments détectés par l'analyse élémentaire, moins abondants, sont les constituants de la kaolinite, du quartz ou du mica. Ils proviennent probablement de poussières de roche prélevées en même temps que les cristaux.

Une analyse ponctuelle permet donc de dire que le gypse est le principal sulfate des intercalaires marneux, mais il est en quantité suffisamment faible par rapport à la masse totale de roche pour être repérable lors des analyses effectuées sur un échantillon dans son ensemble.

Tableau 3.3. Résultats de l'analyse chimique élémentaire des cristaux néoformés sur les plans de fractures des intercalaires marneux (classement par quantité décroissante)

Eléments	CaO	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	Sr	P ₂ O ₅
mol/kg roche	5.10	5.02	1.22	0.204	0.196	$7.69 \cdot 10^{-2}$	$3.93 \cdot 10^{-2}$	$1.63 \cdot 10^{-2}$	$9.68 \cdot 10^{-3}$	$8.05 \cdot 10^{-3}$	$3.52 \cdot 10^{-3}$

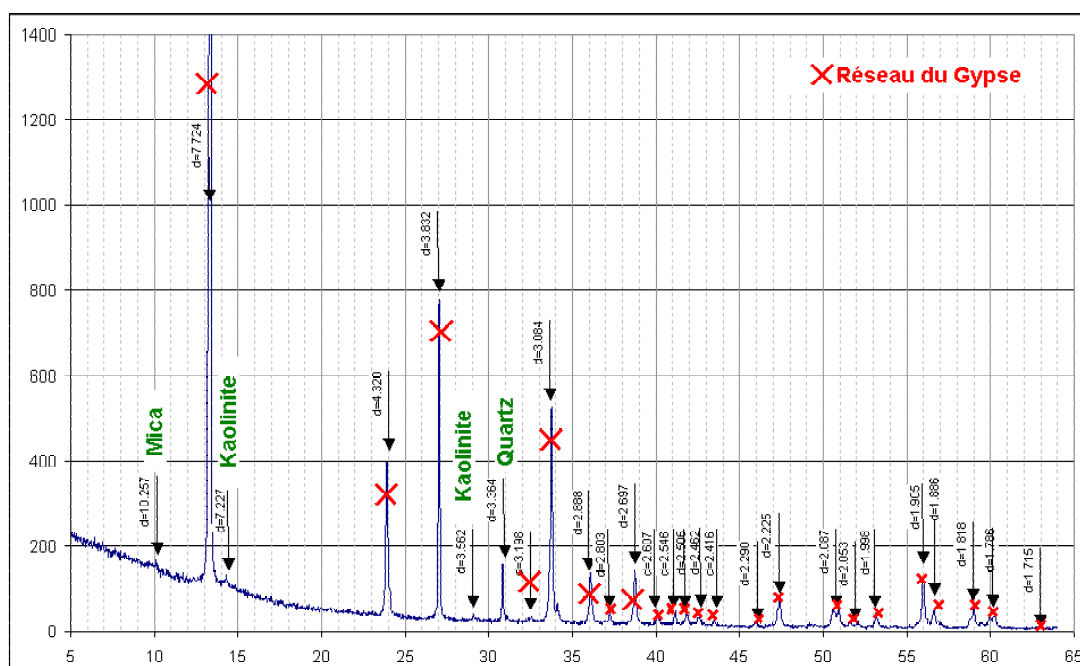


Figure 3.5. Diffractogramme aux rayons X des cristaux néoformés sur les plans de fracture des intercalaires

Observés au MEB, les cristaux de gypse sont souvent accompagnés de goéthite et/ou d'oxydes de fer (fig. 3.6). Ces minéraux sont probablement des néoformations issues de la libération de fer lors de l'oxydation de la pyrite.

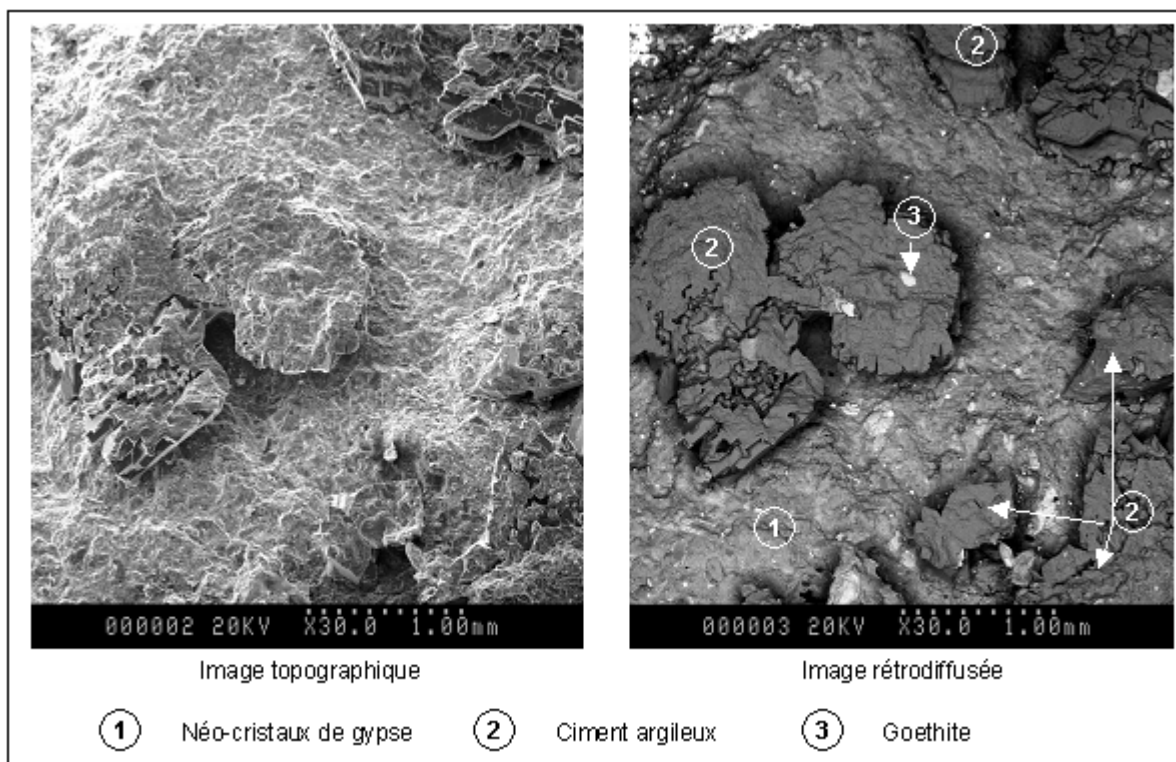


Figure 3.6. Cristal de gypse associé à de la goéthite

1.3 - Insertion des échantillons dans la géologie locale

Ces échantillons s'intègrent à la description que fait Bubenicek (1970) des terrains de la formation ferrifère de Lorraine.

Les intercalaires marneux correspondent à des dépôts de slikke. Ce milieu calme, remanié au gré des marées, autorise la sédimentation des éléments fins (argiles, grains de quartz et débris coquilliers). Dans cette zone de dépôt, probablement proche du continent, les algues et les fousseurs prolifèrent, entraînant une forte bioturbation et une répartition des éléments figurés totalement hétérogène. La rareté des oolithes ferrifères s'explique par la distance avec le continent. Celles-ci se déposent plutôt au niveau de l'embouchure des fleuves, au sein des bancs de sable. Au cours de la diagenèse, la dissolution de la calcite du fait des pressions différentielles et sa recristallisation dans les zones favorables expliquent la présence, localement, d'un ciment intergranulaire micritique à sparitique. La réorganisation des éléments chimiques contribue à l'augmentation de chlorite au sein du matériau et à la diminution de la quantité de limonite. Les circulations fluides intergranulaires apportent les éléments nécessaires à la cristallisation de la pyrite dans ce milieu réducteur. Il est également possible qu'une présence bactérienne en ait favorisé la cristallisation par catalyse ou simplement par production de soufre réduit, donnant la forme framboïde des cristaux de pyrite observés sur les sections polies. Lorsque l'exploitation minière commence, le début de l'exhaure marque le retour à des conditions oxydantes. L'oxydation des cristaux de pyrite superficiels, i.e. : *qui sont proches de l'interface avec l'air, dans ce milieu tamponné par les carbonates*, explique la néoformation de gypse. Le fer libéré par cette réaction précipite sous diverses formes (hydroxyde de fer, goethite, ...).

Les crassins, caractérisés par l'absence d'argiles, la présence d'éléments détritiques et une teneur en oolithes ferrifères intermédiaire entre celle des intercalaires marneux et celle du minerai, correspondent à des dépôts sableux éloignés de l'embouchure. Certains échantillons prennent un aspect pseudobréchique et présentent des traces de dissolution et recristallisation avec mélange d'eau douce, ce qui rappelle également des dépôts de type "plage indurée". Lorsque la diagenèse commence, le même phénomène de dissolution/recristallisation de calcite que dans les "marnes" se manifeste. Il est alors de plus grande ampleur et se trouve à l'origine des larges cristaux de calcite qui forment le ciment sparitique de la roche. La perméabilité du matériau, plus élevée de par l'absence d'argiles, retarde l'apparition des conditions réductrices et donc défavorise la cristallisation de pyrite dans la matrice.

2 - EVOLUTION DE LA QUALITE DE L'EAU EN CONTACT AVEC LES ROCHES DU BFL

2.1 - Evolution en système fermé

2.1.1 - Stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés

Lors de la première série d'essais en réacteurs fermés, la conductivité électrique mesurée à la surface de l'eau est plus faible que celle mesurée après agitation du système (tableau 3.4). A partir du 19^{ème} jour, ces différences disparaissent. Ces résultats montrent que le système n'est pas, dans un premier temps, chimiquement homogène.

Tableau 3.4. Conductivité électrique (mS/cm) avant et après agitation des flacons (essais en réacteurs fermés)

	Avant ou après agitation	Tt-B_1	Tb-BG_1	Tb-GJ_1	Tb-GJ_2	Tt-J_1	Tb-JR
5 ^{ème} jour	Avant agitation	2.07	3.94	2.92	3.95	0.99	2.32
	Après agitation	2.57	4.1	3.15	4.4	0.99	3.08
	1h après agitation	2.62	4.13	3.18	4.45	0.99	3.1
17 ^{ème} jour	Avant agitation	2.75	4.15	3.43	4.7	0.98	3.4
	Après agitation	2.75	4.16	3.44	4.7	0.98	3.4

Le suivi de la conductivité électrique en trois niveaux distincts d'une colonne confirme cette hypothèse. Durant les 15 premiers jours, les valeurs enregistrées à proximité de la surface de l'eau sont plus faibles que celles du niveau médian, elles mêmes plus faibles que celles du niveau inférieur (fig. 3.7). L'écart relatif entre les conductivités diminue progressivement. Dès le 7^{ème} jour, les mesures sont identiques aux niveaux inférieur et médian. Après 15 jours, la conductivité est la même dans toute la colonne.

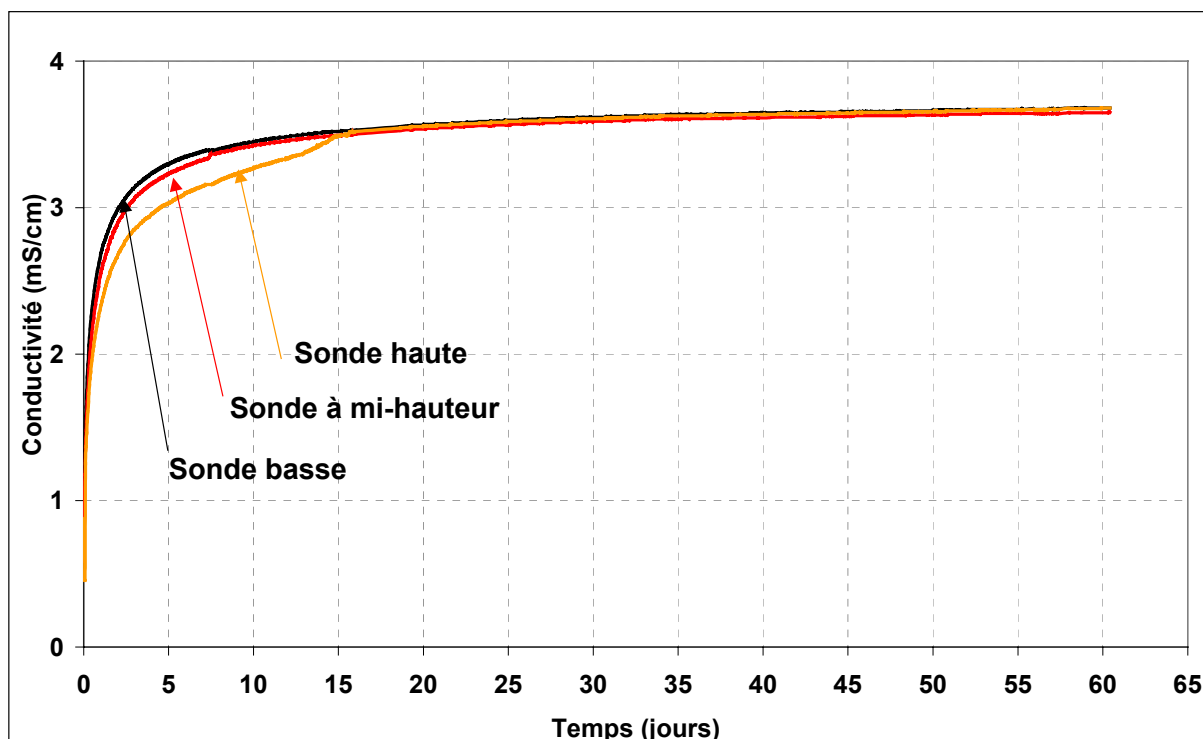


Figure 3.7. Suivi de la conductivité en trois niveaux d'une colonne en système fermé

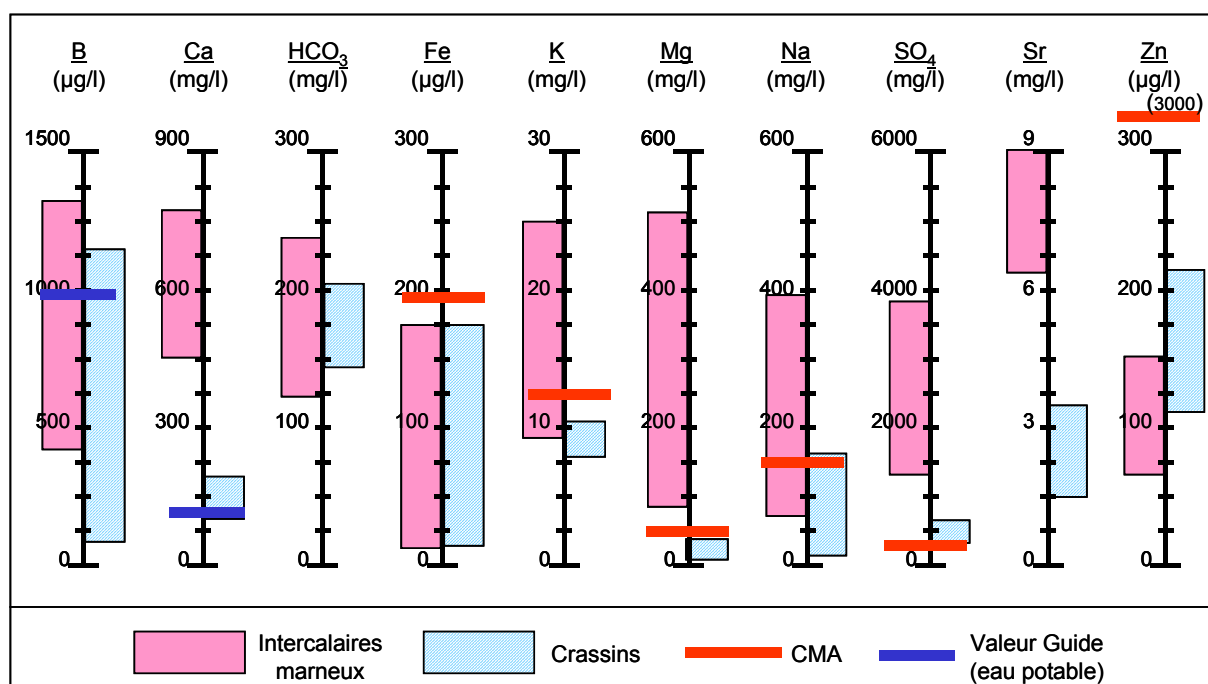
La conductivité est un indicateur de la teneur en ions de la solution. Sa valeur supérieure dans le bas de la colonne témoigne de concentrations plus fortes qu'au sommet. Les réactions sont donc plus rapides dans le bas de la colonne. Le système a été rempli de manière à obtenir une granulométrie homogène dans la colonne.

On peut néanmoins supposer que lors de la mise en eau, des fines accolées aux grains sont lessivées vers le bas de la colonne. Leur plus grande surface spécifique facilite les réactions eau-roche, et augmente les vitesses totales des réactions de dissolution/précipitation. Progressivement la diffusion des ions dans l'eau homogénéise la composition du milieu.

Si l'on considère maintenant la colonne dans son ensemble, on note que la conductivité augmente très rapidement les cinq premiers jours, puis de moins en moins vite. Après 17 jours environ, elle n'évolue plus que très lentement, pour tendre asymptotiquement vers un équilibre. C'est donc au cours des premiers instants de l'ennoyage que les réactions chimiques sont les plus rapides et qu'ont lieu les changements les plus importants de la composition chimique de l'eau.

2.1.2 - L'équilibre chimique eau-roche

Les deux types minéralogiques d'échantillons, crassins et intercalaires marneux, réagissent différemment au cours des essais en réacteurs fermés réalisés sur la fraction fine, de granulométrie inférieure à 5 mm (tableau 3.5). L'eau en contact avec les crassins ne se charge que faiblement, sa composition ne dépassant les concentrations maximales admissibles (CMA) pour l'alimentation en eau potable que dans le cas du sulfate (fig. 3.8). Au contact des intercalaires marneux, l'eau s'enrichit en SO_4 , Mg, Na, Ca, K et B, et, dans une moindre mesure, en Sr, Mn et Cl. Quelles que soient les concentrations dans l'eau, le pH reste compris entre 7 et 8 (tableau 3.5) confirmant le caractère neutre du drainage des mines de fer de Lorraine. Certains échantillons ont des teneurs en NO_3 élevées qui correspondent vraisemblablement à des traces de l'explosif utilisé lors de l'exploitation : le nitrate-fuel composé de nitrate d'ammonium.



N.B. : Les concentrations sont ici présentées en mg/l ou µg/l pour faciliter la comparaison avec les Concentrations Maximales Admissibles (CMA), communément exprimées en mg/l ou µg/l

Figure 3.8. Gamme des concentrations observées dans l'eau à l'équilibre avec la roche et comparaison avec les Concentrations Maximales Admissibles (CMA)

L'hétérogénéité de la composition minéralogique quantitative entre les échantillons d'un même niveau stratigraphique se traduit par différentes concentrations maximales observées (tableau 3.5). Cette variabilité spatiale de la réactivité des roches est visible quelle que soit l'échelle : pluridécimétrique avec les 12 échantillons du bassin Nord ou plurimétrique avec les prélèvements du toit du site pilote (tableau 3.6). Ainsi, les essais en réacteurs fermés fournissent une gamme des compositions chimiques possibles de l'eau lors d'un ennoyage (fig. 3.8) : ils permettent d'encadrer les concentrations en SO_4 , Ca, Na, Mg, K, Mn, Sr et B qui pourront être rencontrées dans la mine, mais pas de les prédire avec précision.

Tableau 3.5. Composition chimique de l'eau à l'issu des essais en réacteurs fermés (90 jours) réalisés sur la fraction fine des 12 échantillons du bassin Nord de Brie

		Crassins				Intercalaires marnaux									
		Limite de détection (L.D.)	Eau de Sexey (Moyen- ne)	TtG2	TtJ1	TtJ2	TtB1	TtB2	TtB3	TbBG1	TbBG2	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3	TbJR
Cond.	(mS/cm)		0.41	0.9	1.5	0.96	3.51	3.81	1.89	4.25	3.96	3.87	4.84	3.78	4.64
pH			7.57	7.68	7.68	7.65	7.44	7.65	7.57	7.51	7.4	7.53	7.49	7.48	7.47
Temp.	(° C)		22	20.7	20.9	21	20	20.5	20.6	20.6	20.6	20.5	20.8	20.8	21.1
Al	(mol/l)	2.22 10 ⁻⁶	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
B	(mol/l)	1.85 10 ⁻⁶	<L.D	9.72 10 ⁻⁶	1.06 10 ⁻⁴	7.78 10 ⁻⁵	1.21 10 ⁻⁴	1.15 10 ⁻⁴	9.35 10 ⁻⁵	9.81 10 ⁻⁵	3.89 10 ⁻⁵	1.01 10 ⁻⁴	9.07 10 ⁻⁵	3.43 10 ⁻⁵	4.63 10 ⁻⁵
Ca	(mol/l)	2.49 10 ⁻⁶	2.13 10 ⁻³	3.99 10 ⁻³	4.81 10 ⁻³	2.66 10 ⁻³	1.47 10 ⁻²	1.48 10 ⁻²	1.12 10 ⁻²	1.38 10 ⁻²	1.57 10 ⁻²	1.54 10 ⁻²	1.56 10 ⁻²	1.66 10 ⁻²	1.37 10 ⁻²
Cl	(mol/l)	2.82 10 ⁻⁶	1.91 10 ⁻⁴	3.94 10 ⁻⁴	1.57 10 ⁻³	6.65 10 ⁻⁴	6.06 10 ⁻⁴	5.58 10 ⁻⁴	5.01 10 ⁻⁴	1.14 10 ⁻³	8.82 10 ⁻⁴	9.72 10 ⁻⁴	1.00 10 ⁻³	7.55 10 ⁻⁴	1.06 10 ⁻³
Fe	(mol/l)	3.58 10 ⁻⁷	<L.D	3.58 10 ⁻⁶	1.61 10 ⁻⁶	2.69 10 ⁻⁶	2.69 10 ⁻⁶	1.97 10 ⁻⁶	2.15 10 ⁻⁶	2.15 10 ⁻⁶	1.79 10 ⁻⁶	2.51 10 ⁻⁶	2.15 10 ⁻⁶	2.33 10 ⁻⁶	2.15 10 ⁻⁶
HCO ₃	(mol/l)	4.92 10 ⁻⁵	3.83 10 ⁻³	2.48 10 ⁻³	2.33 10 ⁻³	3.33 10 ⁻³	2.49 10 ⁻³	2.92 10 ⁻³	2.38 10 ⁻³	2.80 10 ⁻³	3.92 10 ⁻³	2.05 10 ⁻³	2.21 10 ⁻³	2.48 10 ⁻³	2.74 10 ⁻³
K	(mol/l)	7.67 10 ⁻⁶	2.05 10 ⁻⁵	1.99 10 ⁻⁴	2.40 10 ⁻⁴	2.79 10 ⁻⁴	4.07 10 ⁻⁴	3.84 10 ⁻⁴	2.46 10 ⁻⁴	4.55 10 ⁻⁴	4.58 10 ⁻⁴	4.58 10 ⁻⁴	5.68 10 ⁻⁴	6.29 10 ⁻⁴	5.96 10 ⁻⁴
Mg	(mol/l)	4.12 10 ⁻⁶	3.21 10 ⁻⁴	1.62 10 ⁻³	6.95 10 ⁻⁴	1.15 10 ⁻³	7.74 10 ⁻³	9.79 10 ⁻³	3.34 10 ⁻³	1.36 10 ⁻²	2.11 10 ⁻²	9.79 10 ⁻³	1.42 10 ⁻²	1.70 10 ⁻²	2.12 10 ⁻²
Mn	(mol/l)	9.10 10 ⁻⁸	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	4.19 10 ⁻⁷	<L.D	<L.D	<L.D	4.37 10 ⁻⁶
Na	(mol/l)	4.35 10 ⁻⁶	1.37 10 ⁻⁴	6.22 10 ⁻⁴	6.96 10 ⁻³	3.80 10 ⁻³	1.27 10 ⁻²	1.43 10 ⁻²	1.53 10 ⁻³	1.64 10 ⁻²	3.38 10 ⁻³	1.34 10 ⁻²	1.72 10 ⁻²	3.28 10 ⁻³	1.31 10 ⁻²
NO ₃	(mol/l)	1.61 10 ⁻⁶	6.36 10 ⁻⁵	2.18 10 ⁻⁴	2.56 10 ⁻³	2.31 10 ⁻⁴	9.03 10 ⁻⁵	2.73 10 ⁻⁴	2.95 10 ⁻⁴	2.74 10 ⁻⁵	2.56 10 ⁻³	3.27 10 ⁻³	1.25 10 ⁻²	5.02 10 ⁻³	2.23 10 ⁻⁴
SO ₄	(mol/l)	1.04 10 ⁻⁶	1.80 10 ⁻⁴	3.64 10 ⁻³	5.41 10 ⁻³	3.54 10 ⁻³	2.39 10 ⁻²	2.81 10 ⁻²	1.25 10 ⁻²	3.23 10 ⁻²	3.02 10 ⁻²	2.60 10 ⁻²	2.81 10 ⁻²	2.63 10 ⁻²	3.68 10 ⁻²
SiO ₂	(mol/l)	8.32 10 ⁻⁶	1.10 10 ⁻⁴	2.26 10 ⁻⁴	2.01 10 ⁻⁴	2.16 10 ⁻⁴	1.30 10 ⁻⁴	1.51 10 ⁻⁴	2.16 10 ⁻⁴	1.01 10 ⁻⁴	1.31 10 ⁻⁴	1.18 10 ⁻⁴	1.03 10 ⁻⁴	1.41 10 ⁻⁴	4.99 10 ⁻⁵
Sr	(mol/l)	1.14 10 ⁻⁷	2.14 10 ⁻⁶	1.91 10 ⁻⁵	4.01 10 ⁻⁵	2.21 10 ⁻⁵	1.04 10 ⁻⁴	9.99 10 ⁻⁵	7.35 10 ⁻⁵	9.90 10 ⁻⁵	1.00 10 ⁻⁴	9.60 10 ⁻⁵	1.01 10 ⁻⁴	8.53 10 ⁻⁵	8.98 10 ⁻⁵
Zn	(mol/l)	7.65 10 ⁻⁸	1.10 10 ⁻⁶	3.32 10 ⁻⁶	1.73 10 ⁻⁶	2.03 10 ⁻⁶	1.61 10 ⁻⁶	1.47 10 ⁻⁶	1.97 10 ⁻⁶	1.48 10 ⁻⁶	1.54 10 ⁻⁶	2.32 10 ⁻⁶	1.71 10 ⁻⁶	1.83 10 ⁻⁶	1.83 10 ⁻⁶

Tableau 3.6. Composition chimique de l'eau à l'issu des essais en réacteurs fermés (47 jours) réalisés sur les 12 échantillons du site pilote de Tressange (toit de la couche brune)

Toit marneux du site pilote de Tressange																
		Limite de détection (L.D)	Eau de Sexey (Moyen- ne)	GM04	GM05	GM06	GM07	GM08	GM09	GM10	GM11	GM12	GM13	GM15	GM16	GM17
Cond.	(mS/cm)		0.41	2.35	2.45	2.84	2.21	2.23	2.13	2.44	3.11	4.18	2.65	1.9	2.51	2.63
pH			7.57	7.43	7.52	7.37	7.6	7.5	7.6	7.45	7.39	7.45	7.64	7.52	7.76	7.44
Temp.	(° C)		22	21.1	21.5	21.6	21.6	21.7	22.1	22.1	22.2	22.3	21.9	21.9	21.7	21.4
Al	(mol/l)	2.22 10 ⁻⁶	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D
B	(mol/l)	1.85 10 ⁻⁶	<L.D	1.22 10 ⁻⁴	1.38 10 ⁻⁴	1.08 10 ⁻⁴	1.13 10 ⁻⁴	1.74 10 ⁻⁴	1.31 10 ⁻⁴	1.65 10 ⁻⁴	1.79 10 ⁻⁴	1.36 10 ⁻⁴	1.50 10 ⁻⁴	1.69 10 ⁻⁴	9.44 10 ⁻⁵	1.51 10 ⁻⁴
Ca	(mol/l)	2.49 10 ⁻⁶	2.13 10 ⁻³	9.25 10 ⁻³	6.03 10 ⁻³	8.80 10 ⁻³	4.36 10 ⁻³	5.29 10 ⁻³	5.99 10 ⁻³	5.74 10 ⁻³	7.58 10 ⁻³	7.93 10 ⁻³	5.84 10 ⁻³	6.48 10 ⁻³	4.14 10 ⁻³	6.68 10 ⁻³
Cl	(mol/l)	2.82 10 ⁻⁶	1.91 10 ⁻⁴	2.90 10 ⁻⁴	5.32 10 ⁻⁴	3.15 10 ⁻⁴	7.86 10 ⁻⁴	5.97 10 ⁻⁴	6.39 10 ⁻⁴	6.59 10 ⁻⁴	4.76 10 ⁻⁴	6.76 10 ⁻⁴	5.89 10 ⁻⁴	3.38 10 ⁻⁴	9.46 10 ⁻⁴	4.00 10 ⁻⁴
Fe	(mol/l)	3.58 10 ⁻⁷	<L.D	1.08 10 ⁻⁶	5.38 10 ⁻⁷	7.17 10 ⁻⁷	5.38 10 ⁻⁷	< L.D	5.38 10 ⁻⁷	1.25 10 ⁻⁶	1.97 10 ⁻⁶	1.08 10 ⁻⁶	8.96 10 ⁻⁷	4.66 10 ⁻⁶	5.38 10 ⁻⁷	3.58 10 ⁻⁷
HCO ₃	(mol/l)	4.92 10 ⁻⁵	3.83 10 ⁻³	3.88 10 ⁻³	3.87 10 ⁻³	3.03 10 ⁻³	3.51 10 ⁻³	3.13 10 ⁻³	3.51 10 ⁻³	3.92 10 ⁻³	3.61 10 ⁻³	3.97 10 ⁻³	3.61 10 ⁻³	3.44 10 ⁻³	2.85 10 ⁻³	3.39 10 ⁻³
K	(mol/l)	7.67 10 ⁻⁶	2.05 10 ⁻⁵	3.20 10 ⁻⁴	2.30 10 ⁻⁴	3.99 10 ⁻⁴	1.66 10 ⁻⁴	1.82 10 ⁻⁴	1.66 10 ⁻⁴	2.10 10 ⁻⁴	3.66 10 ⁻⁴	4.09 10 ⁻⁴	2.46 10 ⁻⁴	6.21 10 ⁻⁴	1.46 10 ⁻⁴	3.71 10 ⁻⁴
Mg	(mol/l)	4.12 10 ⁻⁶	3.21 10 ⁻⁴	5.68 10 ⁻³	3.74 10 ⁻³	7.12 10 ⁻³	3.06 10 ⁻³	3.31 10 ⁻³	4.06 10 ⁻³	3.68 10 ⁻³	7.16 10 ⁻³	1.11 10 ⁻²	5.27 10 ⁻³	4.81 10 ⁻³	3.53 10 ⁻³	6.67 10 ⁻³
Mn	(mol/l)	9.10 10 ⁻⁸	<L.D	5.10 10 ⁻⁷	5.28 10 ⁻⁷	1.49 10 ⁻⁶	4.55 10 ⁻⁷	3.83 10 ⁻⁷	4.74 10 ⁻⁷	5.65 10 ⁻⁷	1.38 10 ⁻⁶	3.97 10 ⁻⁶	3.83 10 ⁻⁷	6.74 10 ⁻⁷	4.19 10 ⁻⁷	8.93 10 ⁻⁷
Na	(mol/l)	4.35 10 ⁻⁶	1.37 10 ⁻⁴	4.30 10 ⁻³	1.23 10 ⁻²	9.30 10 ⁻³	1.27 10 ⁻²	1.25 10 ⁻²	9.09 10 ⁻³	1.36 10 ⁻²	1.53 10 ⁻²	2.31 10 ⁻²	1.37 10 ⁻²	4.11 10 ⁻³	1.67 10 ⁻²	1.04 10 ⁻²
NO ₃	(mol/l)	1.61 10 ⁻⁶	6.36 10 ⁻⁵	7.58 10 ⁻⁵	4.11 10 ⁻⁴	1.61 10 ⁻⁵	6.44 10 ⁻⁴	2.89 10 ⁻⁴	3.40 10 ⁻⁴	6.23 10 ⁻⁴	3.87 10 ⁻⁵	3.55 10 ⁻⁵	5.56 10 ⁻⁴	1.29 10 ⁻⁵	1.69 10 ⁻³	7.26 10 ⁻⁵
SO ₄	(mol/l)	1.04 10 ⁻⁶	1.80 10 ⁻⁴	1.48 10 ⁻²	1.42 10 ⁻²	1.89 10 ⁻²	1.15 10 ⁻²	1.23 10 ⁻²	1.21 10 ⁻²	1.34 10 ⁻²	2.03 10 ⁻²	2.80 10 ⁻²	1.55 10 ⁻²	1.14 10 ⁻²	1.32 10 ⁻²	1.66 10 ⁻²

Au terme des essais en réacteurs fermés, les concentrations obtenues après 90 jours avec la fraction fine et après 47 jours avec celle comprise entre 5 et 10 mm sont quasi-identiques pour les éléments majeurs SO_4 , Mg, Na et HCO_3 (fig. 3.9). Les mêmes tendances sont observées dans les deux cas : les échantillons les plus réactifs à la granulométrie 5-10 mm le sont aussi à l'état de fines. Les valeurs mesurées pour K et Ca sont plus élevées dans les expériences sur les fines.

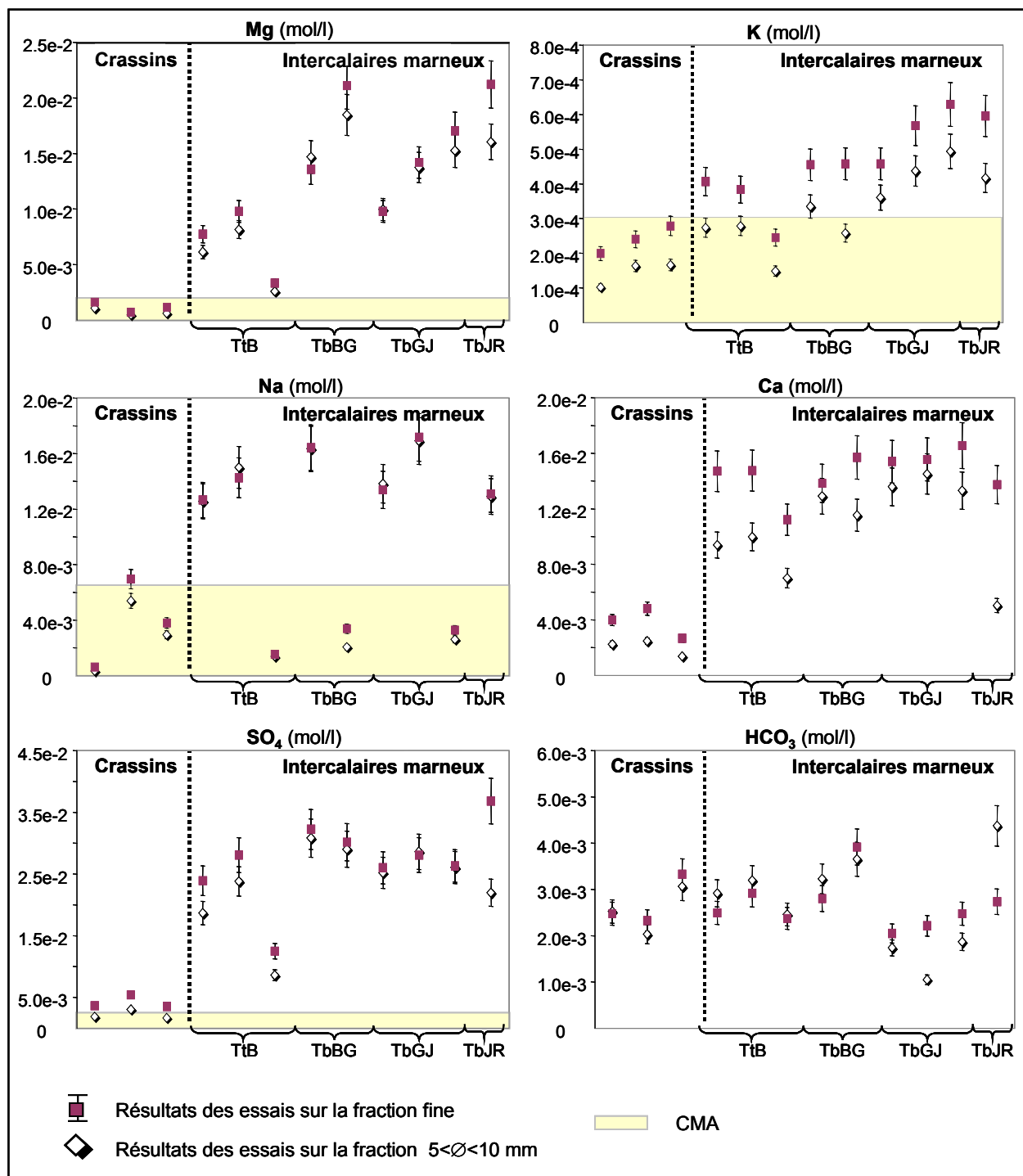


Figure 3.9. Comparaison des résultats des essais en réacteur fermé

Diverses hypothèses peuvent expliquer les différences observées :

- il est possible que 47 jours soient insuffisants pour atteindre l'équilibre chimique des réactions impliquant K et Ca,
- il se peut également que la taille des grains, en définissant la surface de contact eau-roche, accélère ou ralentisse les cinétiques,

- une différence de composition entre la fraction fine et la fraction plus grossière peut aussi exister : il se peut que les néo-cristaux de gypse soient partiellement détachés de la roche sous l'action mécanique du broyage et se trouvent préférentiellement concentrés dans la fraction fine. Ceci expliquerait les concentrations plus élevées obtenues avec la fraction fine d'échantillons comme TbJR. De la même façon, la répartition des sources de K, Ca et Mg peut être inégale selon que l'on considère la fraction résiduelle du broyage, les fines, ou les fractions plus grossières.

Le fait que la conductivité électrique n'augmente pas durant les deux semaines qui suivent le prélèvement (mesures dans les flacons B) nous amène à supposer que l'équilibre chimique eau-roche est atteint au terme des expériences avec les fines. Cependant il ne s'agit que d'un équilibre apparent. En effet, certaines réactions peuvent avoir une vitesse totale très lente. Les modifications de la composition de l'eau qu'elles entraînent sont alors imperceptibles à l'échelle de temps de nos essais. L'équilibre thermodynamique à proprement parlé ne serait atteint qu'au bout d'un temps infini. L'équilibre chimique auquel il sera fait référence par la suite, désigne en fait un état stationnaire où l'évolution des concentrations n'est pas perceptible en une à deux semaines.

2.1.3 - NaCl : un traceur réactif

Dans l'expérience de traçage n°5, la colonne contenant l'échantillon TtB3 est vidée de son eau puis remplie avec un mélange d'eau et de NaCl (≈ 5 g/l) dont la conductivité électrique est de 8.53 mS/cm (Température = 19.7 °C). Durant 11 jours, une circulation en système fermé y est maintenue assurant l'homogénéité de la solution. Pendant cette phase, on observe une brusque diminution de la conductivité de la solution dès la mise en contact de l'eau avec l'échantillon de roche. Après 5 jours, la conductivité se stabilise à une valeur de 7.03 mS/cm (fig. 3.10).

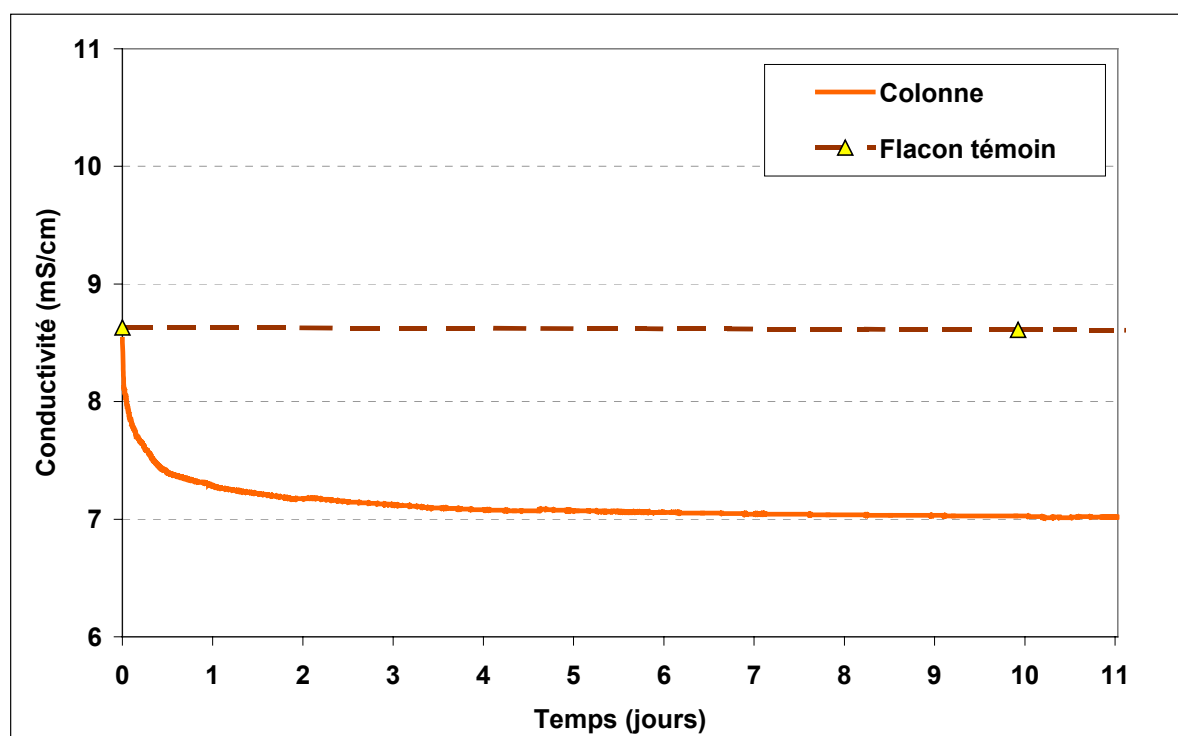


Figure 3.10. Evolution de la conductivité électrique d'une solution à 5 g/l de NaCl (i) après mise en contact avec l'intercalaire marneux du BFL (Colonne), (ii) dans un flacon témoin

Dans le flacon témoin, la conductivité électrique, mesurée ponctuellement, reste constante. Or, la mise en contact de NaCl avec la roche se traduit par une diminution de la conductivité électrique. On peut donc supposer qu'il y a eu réaction chimique et que NaCl, dans ce contexte, n'est pas un traceur puisqu'il réagit avec la roche. Une analyse chimique de l'eau au bout de 11 jours (tableau 3.7) montre une diminution de la concentration en Na et en HCO_3^- et une augmentation en Ca, en Mg et, dans une moindre mesure, en K. Un échange cationique pourrait expliquer ces observations.

Tableau 3.7. Evolution de la composition du mélange Eau-NaCl après mise en contact avec l'intercalaire marneux du BFL (Colonne)

		Limite de détection (L.D.)	Composition initiale de la solution	Colonne
Cond.	(mS/cm)		9.35	8.58
pH			7.6	7.32
Temp.	(° C)		18.8	20.7
Al	(mol/l)	$2.22 \cdot 10^{-6}$	< L.D.	< L.D.
B	(mol/l)	$1.85 \cdot 10^{-6}$	< L.D.	< L.D.
Ca	(mol/l)	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$1.56 \cdot 10^{-3}$	$2.37 \cdot 10^{-3}$
Cl	(mol/l)	$2.82 \cdot 10^{-6}$	$9.05 \cdot 10^{-2}$	$7.54 \cdot 10^{-2}$
Fe	(mol/l)	$3.58 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-6}$	$3.76 \cdot 10^{-6}$
HCO ₃	(mol/l)	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$5.07 \cdot 10^{-3}$
K	(mol/l)	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$5.37 \cdot 10^{-5}$	$3.07 \cdot 10^{-5}$
Mg	(mol/l)	$4.12 \cdot 10^{-6}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-4}$
Mn	(mol/l)	$9.10 \cdot 10^{-8}$	< L.D.	< L.D.
Na	(mol/l)	$4.35 \cdot 10^{-6}$	$9.13 \cdot 10^{-2}$	$8.65 \cdot 10^{-2}$
NO ₃	(mol/l)	$1.61 \cdot 10^{-6}$	$3.66 \cdot 10^{-4}$	$3.39 \cdot 10^{-4}$
SO ₄	(mol/l)	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$2.61 \cdot 10^{-4}$	$2.38 \cdot 10^{-4}$
SiO ₂	(mol/l)	$8.32 \cdot 10^{-6}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$
Sr	(mol/l)	$1.14 \cdot 10^{-7}$	$2.74 \cdot 10^{-6}$	$2.28 \cdot 10^{-6}$
Zn	(mol/l)	$7.65 \cdot 10^{-8}$	$5.37 \cdot 10^{-5}$	$3.07 \cdot 10^{-5}$

La variation de la concentration en Na, ΔNa est de $5.65 \cdot 10^{-2} - 8.65 \cdot 10^{-2} = -3.00 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Celle de Ca, ΔCa , est de $2.37 \cdot 10^{-3} - 5.91 \cdot 10^{-3} = +3.54 \cdot 10^{-3}$ mol/l et celle de Mg, ΔMg , de $9.51 \cdot 10^{-4} - 2.18 \cdot 10^{-4} = +7.33 \cdot 10^{-4}$ mol/l. La variation de HCO₃ est de $3.70 \cdot 10^{-3} - 5.07 \cdot 10^{-3} = -1.36 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Si l'on suppose que la baisse de HCO₃ est liée à la précipitation de calcite, alors $1.36 \cdot 10^{-3}$ mol/l de Ca ont également précipité, $\Delta\text{Ca}_{\text{précipité}} = -1.36 \cdot 10^{-3}$ mol/l. On a donc $\Delta\text{Ca} = \Delta\text{Ca}_{\text{échangé}} + \Delta\text{Ca}_{\text{précipité}}$. On en déduit que $\Delta\text{Ca}_{\text{échangé}} = \Delta\text{Ca} - \Delta\text{Ca}_{\text{précipité}} = +4.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Un échange cationique se fait à charge égale, un ion Na⁺ s'échangera donc avec 0.5 ion Ca²⁺ ou Mg²⁺ ce qui pourrait justifier la baisse de conductivité observée. Si l'on suppose que tout le Mg mis en solution provient de l'échange cationique avec Na, on a :

$$\Delta\text{Ca}_{\text{échangé}} + \Delta\text{Mg}_{\text{échangé}} = 4.9 \cdot 10^{-3} + 7.33 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta\text{Ca}_{\text{échangé}} + \Delta\text{Mg}_{\text{échangé}} = 5.63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{et } \frac{\Delta\text{Na}}{2} = -1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{donc } \frac{\Delta\text{Na}}{2} = 3 \times (\Delta\text{Ca}_{\text{échangé}} + \Delta\text{Mg}_{\text{échangé}})$$

Il est donc possible que l'augmentation des concentrations de Ca et Mg soit le fait d'un échange cationique avec Na, mais ces réactions sont insuffisantes pour expliquer la diminution de la concentration en Na observée. Les autres variations de concentrations observées représentent des quantités trop faibles pour expliquer cette différence. Une fixation de molécules non chargées de type NaOH à la surface de matière organique, d'argiles ou d'oxy-hydroxydes de fer pourrait éventuellement expliquer cette diminution. En effet, la précipitation de calcite libère des ions H⁺ et le pH serait ainsi tamponné par les équilibres calco-carbonates.

2.1.4 - Evolution de la composition des gaz et confirmation de l'origine de la teneur en sulfate de l'eau lors de l'ennoyage

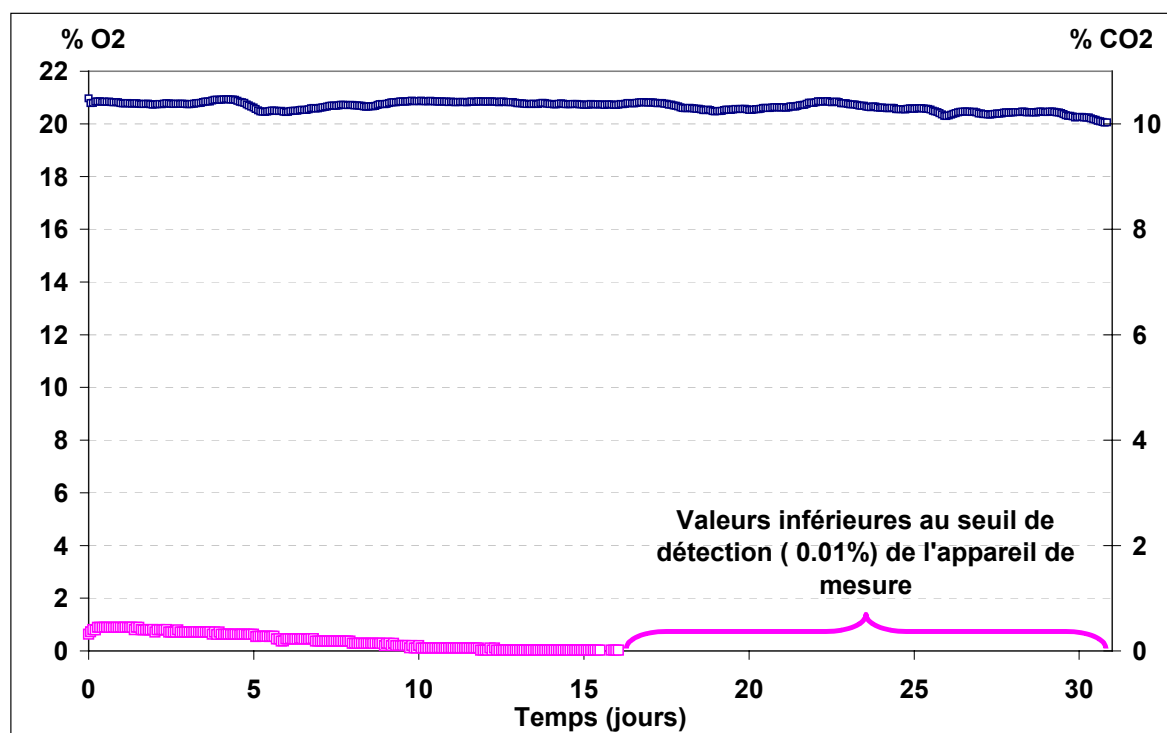


Figure 3.11. Evolution des pressions partielles d'O₂ et de CO₂ lors de l'immersion d'un échantillon d'intercalaire marneux par de l'eau du Dogger

En système fermé, aucune modification significative de la composition des gaz n'est observable (fig. 3.11). La pression partielle d'O₂ ne montre aucune tendance générale et sa variation a une amplitude inférieure à 1 %. La pression partielle de CO₂ décroît jusqu'à être inférieure au seuil de détection de l'appareil de mesure. Les évolutions de ces pressions partielles peuvent aussi bien être liées à la dérive de l'appareil qu'être de vraies tendances. La précision de mesure de l'appareil étant de 0.04 % en ce qui concerne le CO₂, le CO₂ augmente ou diminue par paliers de 0.04%. Ainsi, le CO₂ produit (valeurs positives) ou consommé (valeurs négatives du CO₂ produit) est un multiple de 0.04 % (fig. 3.12). Entre deux mesures successives, pour une même quantité de CO₂ produit, nommée CO₂ produit instantané, l'O₂ peut être consommé ou produit ; e.g. : *pour une production nulle de CO₂, l'O₂ consommé varie de - 0.05% à + 0.07%*. Si l'oxydation de la pyrite (conjuguée à la dissolution de calcite) avait été une réaction dominante, une relation de proportionnalité serait apparue entre ces deux éléments ($1.875 \text{ O}_2 \rightarrow 1 \text{ CO}_2$). Or, aucune relation n'est visible entre le CO₂ produit et l'O₂ consommé.

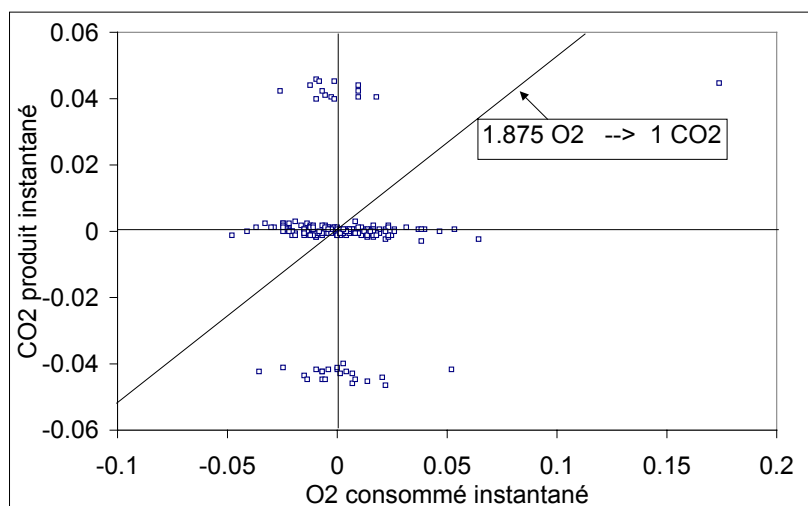


Figure 3.12. Evolution du CO₂produit en fonction de l'O₂consommé au cours de l'essai

La conductivité électrique augmente de manière identique aux essais en systèmes fermés précédents : rapidement les cinq premiers jours puis plus lentement à partir du 17^{ème} jour (fig. 3.13). Elle n'est donc pas influencée par la limitation des échanges gazeux au volume d'air présent dans la colonne.

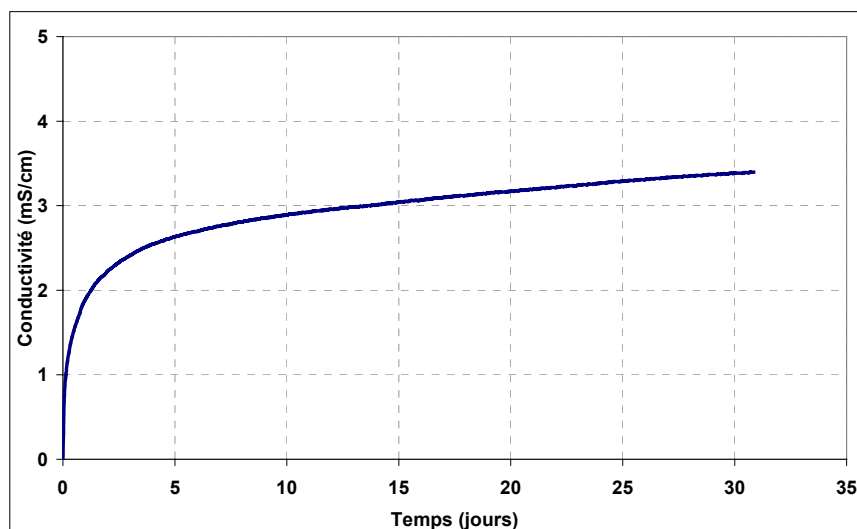


Figure 3.13. Evolution de la conductivité électrique lors de l'immersion d'un échantillon d'intercalaire marneux dans de l'eau du Dogger.

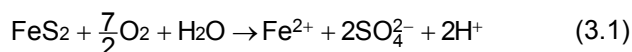
Au terme de l'essai en colonne, l'eau a réagi avec la roche. Après neuf jours dans la cellule sous vide, l'eau désaérée mise en contact avec le même échantillon d'intercalaire marneux a également changé de composition chimique. Dans les deux expériences, l'eau s'est chargée en SO_4 , Ca, Na, Mg, K, Mn, Sr et B (tableau 3.8). Le pH de l'eau désaérée a baissé. Ceci est probablement lié à la modification des équilibres calco-carbonates par mise sous vide.

Tableau 3.8. Composition de l'eau à l'issue des expériences en système fermé (a) avec de l'eau du Dogger et un volume fixe de gaz et (b) en cellule sous vide avec de l'eau du Dogger désaérée

		Limite de détection (L.D.)	Eau de Sexey (Moyenne)	Témoin de la cellule sous vide	Intercalaire marneux (a)	Intercalaire marneux (b)
Cond.	(mS/cm)		0.41	0.42	3.65	3.44
pH				7.57	7.79	7.7
Temp.	(° C)		22	20.9	20.8	20.4
Al	(mol/l)	$2.22 \cdot 10^{-6}$	<L.D.	< L.D.	<L.D.	< L.D.
B	(mol/l)	$1.85 \cdot 10^{-6}$	<L.D.	< L.D.	$9.26 \cdot 10^{-5}$	$5.17 \cdot 10^{-5}$
Ca	(mol/l)	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$2.13 \cdot 10^{-3}$	$1.92 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$
Cl	(mol/l)	$2.82 \cdot 10^{-6}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	$2.54 \cdot 10^{-4}$	$6.87 \cdot 10^{-4}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$
Fe	(mol/l)	$3.58 \cdot 10^{-7}$	<L.D.	$3.80 \cdot 10^{-5}$	$1.43 \cdot 10^{-6}$	$9.32 \cdot 10^{-6}$
HCO3	(mol/l)	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$3.83 \cdot 10^{-3}$	$3.36 \cdot 10^{-3}$	$2.59 \cdot 10^{-3}$	$8.85 \cdot 10^{-4}$
K	(mol/l)	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$	$5.17 \cdot 10^{-4}$	$4.07 \cdot 10^{-4}$
Mg	(mol/l)	$4.12 \cdot 10^{-6}$	$3.21 \cdot 10^{-4}$	$3.50 \cdot 10^{-4}$	$9.26 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-3}$
Mn	(mol/l)	$9.10 \cdot 10^{-8}$	<L.D.	$1.20 \cdot 10^{-3}$	<L.D.	$1.64 \cdot 10^{-3}$
Na	(mol/l)	$4.35 \cdot 10^{-6}$	$1.37 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$
NO3	(mol/l)	$1.61 \cdot 10^{-6}$	$6.36 \cdot 10^{-5}$	$9.68 \cdot 10^{-5}$	$1.94 \cdot 10^{-5}$	< L.D.
SO4	(mol/l)	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$4.83 \cdot 10^{-4}$	$2.39 \cdot 10^{-2}$	$2.19 \cdot 10^{-2}$
SiO2	(mol/l)	$8.32 \cdot 10^{-6}$	$1.10 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$
Sr	(mol/l)	$1.14 \cdot 10^{-7}$	$2.14 \cdot 10^{-6}$	$2.05 \cdot 10^{-6}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$7.87 \cdot 10^{-5}$
Zn	(mol/l)	$7.65 \cdot 10^{-8}$	$1.10 \cdot 10^{-6}$	$2.05 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$4.07 \cdot 10^{-4}$

Deux minéraux contenant du soufre ont été observés en quantités significatives dans la roche : la pyrite et le gypse.

Lorsque le pH de l'eau est supérieur à 7, l'oxydation de la pyrite nécessite l'oxygène comme oxydant :



Dans le cas des expériences à volume d'air fixe, la concentration de l'eau en SO_4 est de $2.39 \cdot 10^{-2}$ mol/l. La colonne contient 6.70 kg d'eau, soit environ 6.7 litres (1 kg d'eau \equiv 1 l). Il y a donc eu au total $2.39 \cdot 10^{-2} \times 6.7 = 1.60 \cdot 10^{-1}$ mol de SO_4 produites. La réaction (3.1) indique que 1.75 moles d' O_2 sont consommées lorsqu'1 mole de SO_4 est produite. Si tout le SO_4 provient de l'oxydation de la pyrite, alors $1.60 \cdot 10^{-1} \times 1.75 = 2.80 \cdot 10^{-1}$ moles d' O_2 ont été consommées.

La colonne contient 2 litres d'air et la température moyenne est de 20.2 °C. La pression partielle en O_2 au début de l'expérience est celle du laboratoire : $P_{\text{O}_2} = 21\%$. En appliquant la loi des gaz parfaits, on en déduit donc la quantité initiale d' O_2 contenue dans la colonne sous forme gazeuse : $n_{\text{O}_2\text{g}} = P_{\text{O}_2}V / RT = 1.75 \cdot 10^{-2}$ mol. A l'équilibre avec l'atmosphère, la concentration de l'eau en O_2 dissous est approchée par la relation :

$$[\text{O}_2] \cong (\text{O}_2) = K(T) P_{\text{O}_2},$$

soit, $[\text{O}_2] \cong 10^{-2.96} \times 0.21 = 2.30 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

La colonne contient donc au total : $2.30 \cdot 10^{-4} \times 6.7 = 1.54 \cdot 10^{-3}$ mol d' O_2 sous forme dissoute. On en déduit la quantité initiale totale d' O_2 disponible dans la colonne :

$$n_{\text{O}_2 \text{ total disponible}} = n_{\text{O}_2\text{d}} + n_{\text{O}_2\text{g}}$$

$$n_{\text{O}_2 \text{ total disponible}} = 1.90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Par conséquent, si l'on suppose que le SO_4 produit lors de l'immersion de la roche est issu de l'oxydation de la pyrite, la quantité d' O_2 consommée par la réaction (3.1) est supérieure à la quantité totale d' O_2 disponible dans la colonne.

La variation de pression partielle d' O_2 de 1%, variation maximale observée, correspond à une consommation de $n_{\text{O}_2\text{g}} = 0.01 \times V / RT = 8.31 \cdot 10^{-4}$ mol. Si on y ajoute les $1.54 \cdot 10^{-3}$ mol d' O_2 disponibles sous forme dissoute cela représente une quantité maximale d' O_2 effectivement consommé de $2.37 \cdot 10^{-3}$ mol. La consommation de cette quantité d' O_2 par la réaction d'oxydation de la pyrite produirait $1.35 \cdot 10^{-3}$ mol de SO_4 , soit seulement 0.84 % de la teneur en SO_4 observée.

La dissolution de $2.19 \cdot 10^{-2}$ mol/l de SO_4 dans de l'eau désaérée en cellule sous vide, donc dans un milieu dépourvu d'oxygène, confirme ces résultats et prouve que l'oxydation de la pyrite n'est pas la réaction dominante productrice de SO_4 .

En effet, l'eau constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène vers les sites réactifs. L'ennoyage limite donc les réactions d'oxydation. Ce mécanisme est largement exploité dans les techniques de remédiation du DMA concernant les mines à ciel ouvert et les résidus miniers (Brunet, 2000) :

- création de lacs et marais artificiels propices au maintien d'un milieu de sédimentation réducteur,
- ennoyage des déchets miniers potentiellement producteurs d'acide dans un lac existant,
- ennoyage maîtrisé de la mine en fin d'exploitation avec canalisation de l'eau pour que l'exhaure soit à la côte la plus élevée possible et que le gisement reste noyé de façon permanente et maximale.

Des tests de laboratoire indiquent que le stockage de pyrite sous une couverture d'eau est une méthode efficace pour atténuer à long terme aussi bien les flux de contaminants vers la couche d'eau sous-jacente dans la colonne, que les concentrations de produits effluents dans les eaux de drainage.

A l'inverse, la dissolution de sulfates néoformés lors de l'exploitation minière, comme le gypse, ne fait intervenir aucun gaz dissous. Dans les échantillons d'intercalaire marneux, la quantité totale de soufre sous forme sulfate a été analysée. Elle est toujours égale ou inférieure à la limite de détection (L.D.). Or, dans chaque essai, les quantités de gypse nécessaires pour expliquer les concentrations en SO_4 observées sont inférieures à cette

limite de détection (tableau 3.9). La dissolution du gypse peut donc être considérée comme la principale réaction responsable de l'augmentation des concentrations en SO_4 lors de l'ennoyage.

Tableau 3.9. Comparaison de la quantité de SO_4 mesurée dans les roches et de la quantité de SO_4 dans l'eau à l'issue des essais en réacteur fermé

		SO_4 mesuré dans la roche : Limite de détection $\text{L.D.} = 2.08 \cdot 10^{-2}$ (mol/kg de roche)	SO_4 nécessaire dans la roche pour expliquer les concentrations observées (on utilise le rapport kg roche/kg d'eau)	SO_4 mis en solution dans un litre d'eau (en mol) :
Crassins	TtG2	< L.D.	$1.84 \cdot 10^{-3} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 3.64 \cdot 10^{-3}$
	TtJ1	$2.19 \cdot 10^{-2}$	$2.64 \cdot 10^{-3} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 5.41 \cdot 10^{-3}$
	TtJ2	< L.D.	$1.86 \cdot 10^{-3} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 3.54 \cdot 10^{-3}$
Intercalaires marneux	TtB1	< L.D.	$1.15 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 2.39 \cdot 10^{-2}$
	TtB2	< L.D.	$1.33 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 2.81 \cdot 10^{-2}$
	TtB3	< L.D.	$6.29 \cdot 10^{-3} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 1.25 \cdot 10^{-2}$
	TtBG1	= L.D.	$1.49 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 3.23 \cdot 10^{-2}$
	TtBG2	= L.D.	$1.48 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 3.02 \cdot 10^{-2}$
	TbGJ1	$2.81 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 2.60 \cdot 10^{-2}$
	TbGJ2	$2.91 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 2.81 \cdot 10^{-2}$
	TbGJ3	< L.D.	$1.36 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 2.63 \cdot 10^{-2}$
	TbJR	= L.D.	$1.78 \cdot 10^{-2} < \text{L.D.}$	$\Leftarrow 3.68 \cdot 10^{-2}$

2.2 - Evolution en système ouvert

2.2.1 - Une quantité finie d'éléments extractibles

A l'issue des premiers jours d'expériences qui se déroulent en système fermé (15 jours pour la première série d'essais ou 37 jours pour la seconde), la conductivité électrique de l'eau des colonnes de lessivage est inférieure à celle obtenue à l'issue des essais en réacteurs fermés (tableau 3.10) et continue de croître très lentement. L'équilibre eau/roche n'est pas encore atteint lorsque commence le lessivage, mais les plus grands changements de composition de l'eau ont eu lieu (cf. § 2.1.1).

La conductivité électrique de l'eau du Dogger a tendance à baisser régulièrement dans le réservoir qui alimente le circuit. Avant d'être introduite dans ce contenant, l'eau est stockée dans des fûts fermés. La conductivité y reste stable. Au cours de l'essai, l'eau du réservoir est en contact continu avec l'atmosphère. Etant sursaturée vis-à-vis de la calcite, les équilibres calco-carbonates s'opèrent lentement. On observe une formation de précipités de calcite à la surface de l'eau. On peut donc supposer que la mobilisation des ions Ca^{2+} sous forme minérale explique la diminution de la conductivité électrique dans le réservoir d'alimentation du circuit. Aussi, à chaque remplissage du réservoir, la courbe de conductivité montre une augmentation qui traduit le retour à la valeur caractéristique du stockage en fût (fig. 3.14).

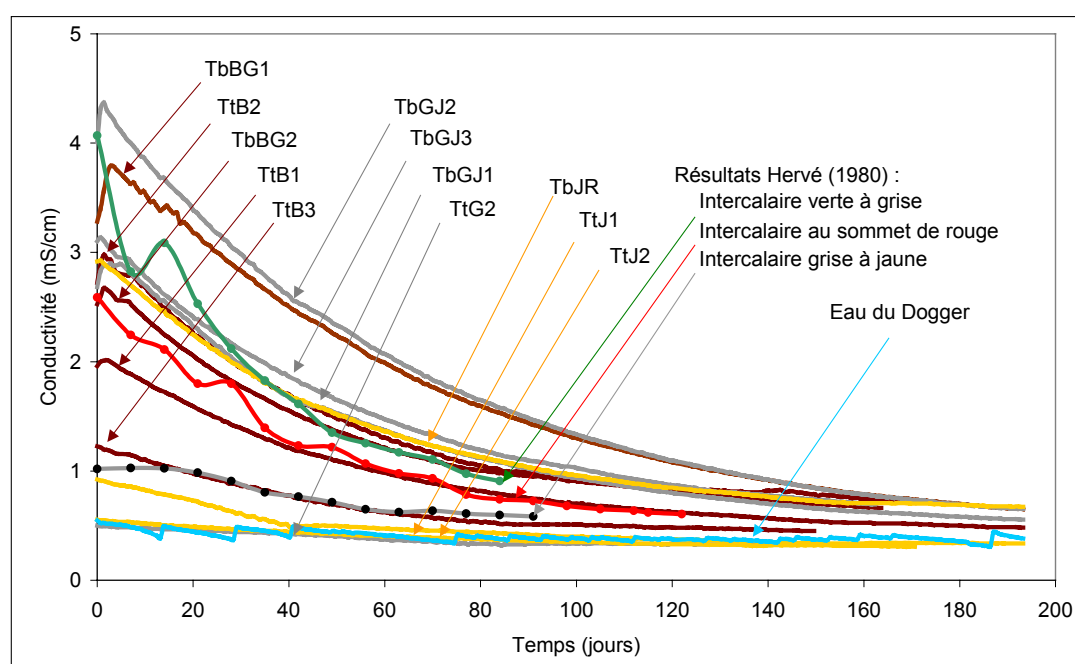
En comparaison, Hervé (1980) a réalisé des essais d'imbibition : pendant 15 jours des échantillons concassés prélevés dans le bassin Sud de Briey sont placés dans des colonnes en PVC et immergés dans de l'eau du Dogger. Ensuite, 1.5 litre de la solution est prélevée toutes les semaines et remplacée par de l'eau fraîche. La conductivité électrique de la solution est mesurée à chaque prélèvement et les résultats sont présentés sur la figure 3.15. On remarque alors que les évolutions de la conductivité électrique observées par Hervé sur 3 échantillons d'intercalaires marneux du bassin Sud sont du même ordre de grandeur que celle observées dans nos expériences. Ce résultat est également observé avec les concentrations en SO_4 , Ca, Mg et Na. On peut alors supposer que les échantillons prélevés dans le bassin Nord sont également représentatifs du bassin Sud.

Tableau 3.10. Comparaison de la conductivité électrique de la solution dans les expériences de lessivage en colonne avant l'ouverture du système et à l'issue des essais en réacteurs fermés

		Colonnes		Réacteurs fermés	
		Temps (jours)	Conductivité (mS/cm)	Temps (jours)	Conductivité (mS/cm)
Crassins	TtG2	37	0.50	90	0.90
	TtJ1	15	0.92		1.50
	TtJ2	37	0.55		0.96
Intercalaires marneux	TtB1	15	1.99		3.51
	TtB2	37	2.72		3.81
	TtB3	37	1.23		1.89
	TtBG1	15	3.37		4.25
	TtBG2	37	2.53		3.96
	TbGJ1	15	2.76		3.87
	TbGJ2	15	4.03		4.84
	TbGJ3	37	3.10		3.78
	TbJR	15	2.92		4.64

Dans les colonnes, le pH oscille entre 7.2 et 8.2. Les concentrations de HCO_3 (respectivement Si) ne montrent aucune tendance particulière et restent comprises entre $1.5 \cdot 10^{-3}$ et $5.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l (respectivement entre $4 \cdot 10^{-5}$ et $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Par contre, la conductivité diminue progressivement jusqu'à redevenir égale, après 200 jours de lessivage, à celle de l'eau du Dogger (fig. 3.14). De la même manière, les concentrations en SO_4 , Ca, Mg, Na, K, Mn, B et Sr (annexe III.5) diminuent au fur et à mesure du lessivage jusqu'à ce que l'eau, dans la colonne, ait une composition semblable à celle de l'eau d'alimentation du système.

Par conséquent, la quantité d'éléments extractibles dans la colonne est finie et définie par la quantité de roche totale. Dans la mine, une fois le remplissage achevé, les infiltrations d'eau atmosphérique entraîneront un lessivage similaire à celui des expériences en colonne. Si la quantité d'éléments extractible dans ces roches est finie, alors la pollution de l'eau provoquée par l'ennoyage doit s'atténuer naturellement au fur et à mesure du lessivage du réservoir minier.

**Figure 3.14. Evolution de la conductivité électrique au cours des expériences de lessivage en colonne (t=0 au début du lessivage)**

2.2.2 - Bilans de matière

L'extrapolation, puis l'intégration des concentrations mesurées ponctuellement en sortie de colonne doivent permettre d'estimer la quantité extractible de chaque élément dans les divers échantillons. Pour des raisons logistiques, les expériences ont été interrompues avant que la conductivité de l'eau du Dogger n'ait été atteinte dans toutes les colonnes. Pour déterminer le temps minimum nécessaire au lessivage complet des échantillons de roche, nous avons extrapolé les mesures de conductivité correspondant aux 3 derniers jours d'expérience.

Le temps pour lequel la conductivité extrapolée est environ égale à 0.4 mS/cm varie selon les échantillons (tableau 3.11). Ce temps est utilisé pour effectuer l'intégration des concentrations : on suppose alors que les concentrations dans la colonne sont identiques à celles de l'eau du Dogger.

Tableau 3.11. Temps minimum nécessaire au lessivage complet des échantillons de roche

Echantillons	TtB1	TtB2	TtB3	TbBG1	TbBG2	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3	TbJR
Temps (jours)	350	250	200	300	300	300	300	250	500

Les résultats du bilan de matière ainsi réalisé sont présentés dans le tableau 3.12. Certains minéraux précipitent, le bilan de matière est alors négatif : c'est le cas pour le HCO_3 . La plus grande quantité d'élément extrait concerne le SO_4 . Viennent ensuite, le Mg, le Na puis le K et enfin le B et le Sr. La quantité de Ca extraite est positive ou négative selon les échantillons : il y a donc précipitation (e.g. : *sous forme de calcite*) et dissolution (e.g. : *de gypse*) du Ca. D'une manière générale, la quantité de SO_4 extraite des échantillons d'intercalaires marneux est 10 fois plus grande que celle extraite des crassins. Cette tendance est vraie également pour le Mg. Par contre, l'ordre de grandeur des quantités de Na et de K extraites est le même pour les deux types minéralogiques d'échantillons.

Tableau 3.12. Masse d'éléments extractibles dans les intercalaires marneux (mol/kg de roche)

(Les intégrations ne peuvent être réalisées que lorsque la totalité des analyses effectuées sont au dessus des limites inférieures de détection)

		B	Ca	HCO_3	K	Mg	Na	SO_4	Sr
Crassins	TtG2	$1.39 \cdot 10^{-5}$	$-1.94 \cdot 10^{-3}$	$-3.72 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$	$6.47 \cdot 10^{-4}$	$2.89 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	
	TtJ1	$1.27 \cdot 10^{-4}$	$-1.46 \cdot 10^{-3}$	$-3.86 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-4}$	$4.02 \cdot 10^{-3}$	$2.43 \cdot 10^{-3}$	$2.61 \cdot 10^{-5}$
	TtJ2	$8.87 \cdot 10^{-5}$	$-2.61 \cdot 10^{-3}$	$-2.95 \cdot 10^{-3}$	$2.27 \cdot 10^{-4}$	$3.38 \cdot 10^{-4}$	$2.57 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-3}$	
Intercalaires marneux	TtB1	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$5.08 \cdot 10^{-4}$	$-1.31 \cdot 10^{-3}$	$2.47 \cdot 10^{-4}$	$3.54 \cdot 10^{-3}$	$8.35 \cdot 10^{-3}$	$8.60 \cdot 10^{-3}$	$7.48 \cdot 10^{-5}$
	TtB2	$1.35 \cdot 10^{-4}$	$3.05 \cdot 10^{-3}$	$-2.54 \cdot 10^{-3}$	$2.97 \cdot 10^{-4}$	$5.64 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-2}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	
	TtB3	$9.22 \cdot 10^{-5}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$-3.52 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$7.76 \cdot 10^{-4}$	$5.12 \cdot 10^{-3}$	
	TtBG1	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$-3.30 \cdot 10^{-3}$	$2.98 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$	$9.24 \cdot 10^{-3}$	$2.56 \cdot 10^{-2}$	$8.17 \cdot 10^{-5}$
	TtBG2	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$2.73 \cdot 10^{-3}$	$1.72 \cdot 10^{-3}$	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$	$1.39 \cdot 10^{-2}$	
	TbGJ1	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$3.86 \cdot 10^{-3}$	$-2.37 \cdot 10^{-3}$	$3.47 \cdot 10^{-4}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$9.35 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$5.71 \cdot 10^{-5}$
	TbGJ2	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$-3.58 \cdot 10^{-3}$	$4.94 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-2}$	$8.04 \cdot 10^{-5}$
	TbGJ3	$6.04 \cdot 10^{-5}$	$4.96 \cdot 10^{-3}$	$-2.84 \cdot 10^{-3}$	$5.65 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-2}$	
	TbJR	$8.43 \cdot 10^{-5}$	$-1.16 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$	$4.83 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-2}$	$7.84 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	$4.59 \cdot 10^{-5}$

Si l'on compare la quantité lessivée de chaque élément à sa quantité totale dans la roche, une corrélation apparaît alors pour le SO_4 et le K (fig. 3.15). On obtient ainsi les relations :

$$\text{SO}_4 \text{ lessivé} = 0.0931 S_{\text{roche}} + 0.012$$

$$\text{et } K_{\text{lessivé}} = 0.0013 K_{\text{roche}} + 0.0001$$

Pour le SO_4 , cette relation a été établie en tenant compte de tous les échantillons excepté le TtB1. Cependant, une fois la relation établie, le coefficient de corrélation calculé avec tous les échantillons, y compris ce dernier, reste très élevé : $R = 0.95$. Ainsi, si l'on suppose que nos échantillons sont représentatifs, la quantité de SO_4 extractible peut être estimée pour tout échantillon du BFL à partir de la quantité totale de S contenu dans la roche.

Pour le K, le coefficient de corrélation est plus faible, $R = 0.80$, mais tout à fait acceptable. Si les échantillons sont représentatifs du BFL en ce qui concerne cet élément, alors la relation établie permettra d'estimer la quantité de K extractible à partir de la quantité totale contenue dans l'échantillon considéré.

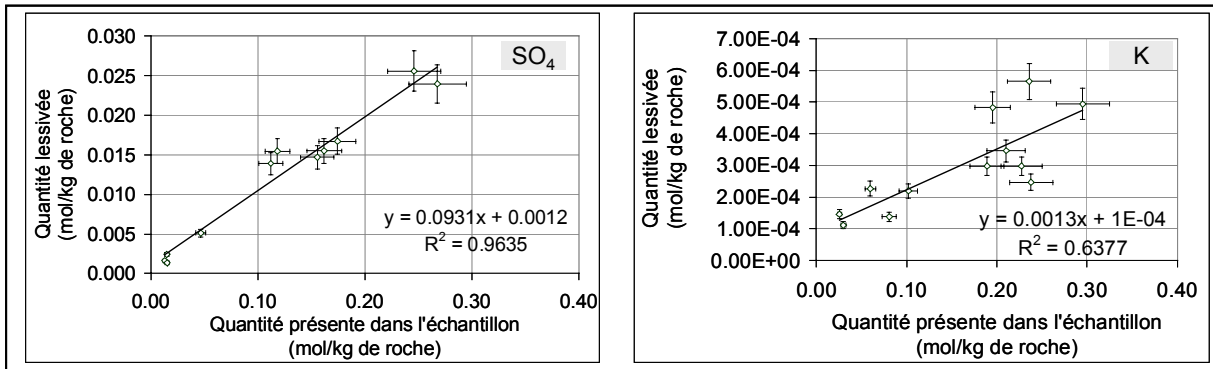


Figure 3.15. Corrélation entre les quantités totales de SO_4 et de K mesurées dans la roche et les quantités lessivées

A l'inverse, aucune relation ne peut être établie entre les quantités totales mesurées dans les roches et les quantités lessivées concernant le Ca, le Mg, le Na, le B et le Sr (fig. 3.16).

Ces observations conduisent à supposer que la plupart des minéraux existent sous plusieurs formes : certaines formes réactives et d'autres stables dans nos conditions de température, de pression et de pH. Ainsi, pour le S, la forme réactive est le gypse et la forme inerte est la pyrite. Le gypse provenant de l'oxydation de la pyrite lors de l'exploitation de la mine, on peut supposer que la quantité de pyrite accessible à l'oxygène est fonction de la quantité totale de pyrite. Le gypse serait alors lui-même fonction de la quantité initiale de pyrite, expression directe de la quantité de soufre de l'échantillon. Si la dissolution du gypse est la réaction principale qui contrôle la concentration en SO_4 , alors le SO_4 lessivé traduit la quantité totale de gypse disponible. Ceci explique alors pourquoi le SO_4 lessivé est fonction du S total mesuré dans la roche. A l'inverse, si aucune relation existe entre la masse de la forme minérale réactive et celle de la forme minérale non réactive, ou si plusieurs réactions contrôlent la concentration de cet élément dans l'eau, alors aucune relation simple ne pourra être observée entre la quantité totale présente dans la roche et la quantité lessivée de cet élément. C'est le cas du Ca, du Mg, du Na, du B et du Sr.

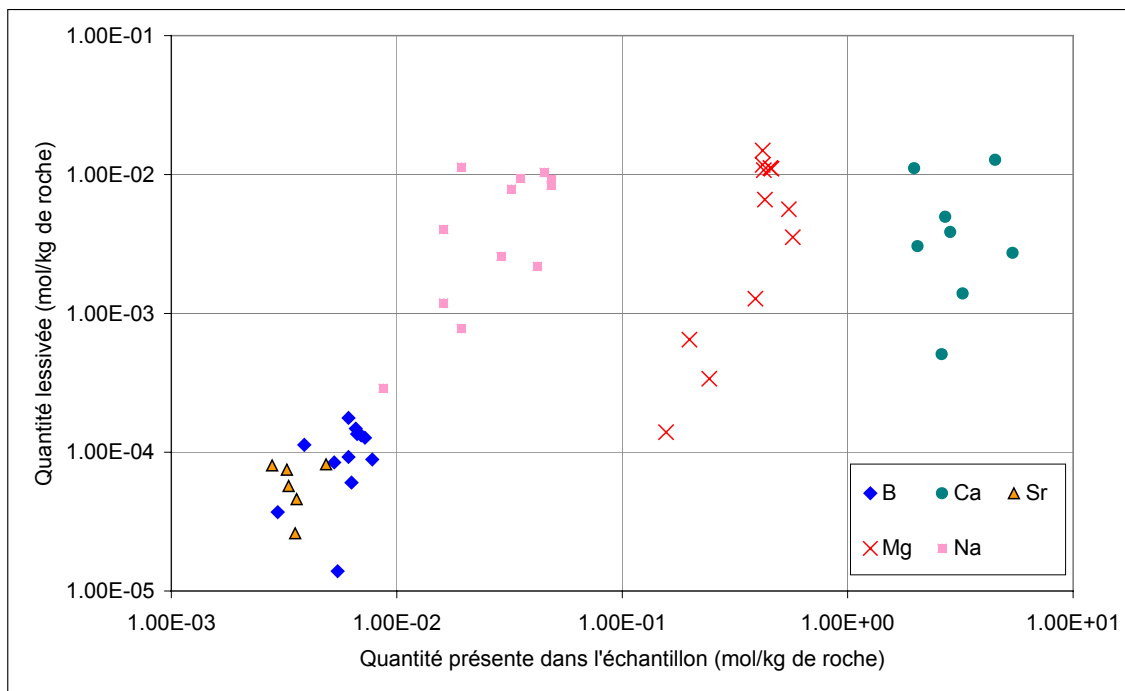


Figure 3.16. Quantité d'éléments extractibles en fonction de la quantité totale d'éléments dans la roche (échelles logarithmiques)

Si l'on considère la quantité de SO_4 lessivé, on constate qu'elle est inférieure ou égale à la limite de détection du SO_4 dans la roche (tableau 3.13). Ceci confirme que le gypse est la principale source de sulfate, puisque sa quantité dans la roche peut expliquer les quantités de SO_4 lessivées.

Tableau 3.13. Quantité de SO_4 lessivée et quantité de SO_4 mesurée dans la roche (mol/kg de roche)

		SO_4 mesuré dans la roche : L.D. $\approx 2.08 \cdot 10^{-2}$	SO_4 lessivé = SO_4 extrait de la roche
Intercalaires marneux	TtB1	< L.D.	$> 7.89 \cdot 10^{-3}$
	TtB2	< L.D.	$> 1.74 \cdot 10^{-2}$
	TtB3	< L.D.	$> 6.00 \cdot 10^{-3}$
	TtBG1	= L.D.	$< 2.40 \cdot 10^{-2}$
	TtBG2	= L.D.	$> 1.56 \cdot 10^{-2}$
	TbGJ1	$2.81 \cdot 10^{-2}$	$> 1.38 \cdot 10^{-2}$
	TbGJ2	$2.91 \cdot 10^{-2}$	$> 2.24 \cdot 10^{-2}$
	TbGJ3	< L.D.	$> 1.88 \cdot 10^{-2}$
	TbJR	= L.D.	$> 1.34 \cdot 10^{-2}$

Au cours des expériences, des cristaux sont visibles au sommet de la colonne (fig. 3.17). Une analyse diffractométrique a montré qu'il s'agit de calcite. La calcite précipite donc au cours de nos essais.

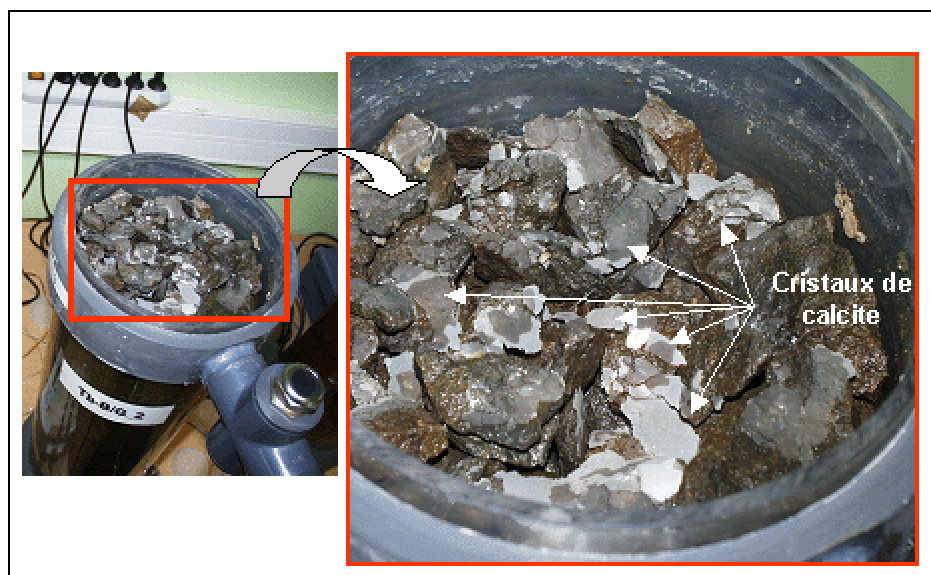


Figure 3.17. Cristaux néoformés dans la partie supérieure des colonnes (photographie réalisée après vidange du système)

2.2.3 - Evolution minéralogique de la roche au cours d'un lessivage

Une diffraction aux rayons X a été réalisée sur la fraction fine d'un échantillon d'intercalaire marneux :

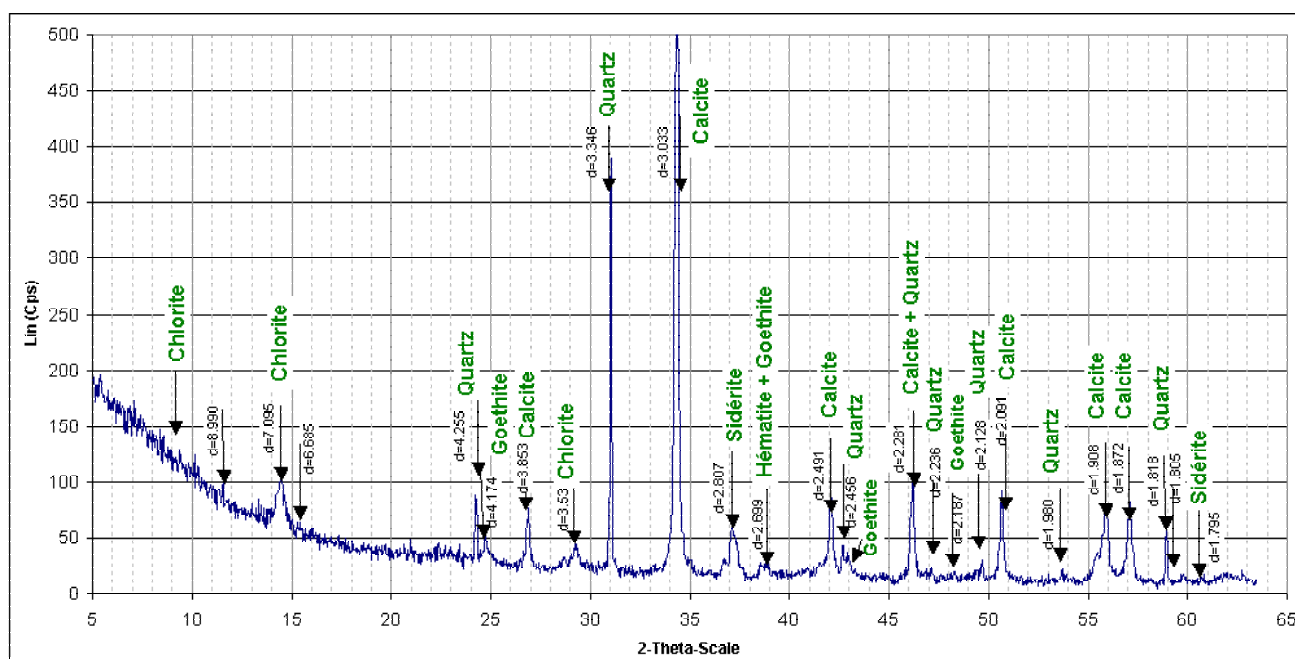
- avant tout contact avec l'eau,
- à la fin des essais en réacteurs fermés,
- et au terme de l'expérience de lessivage en colonne .

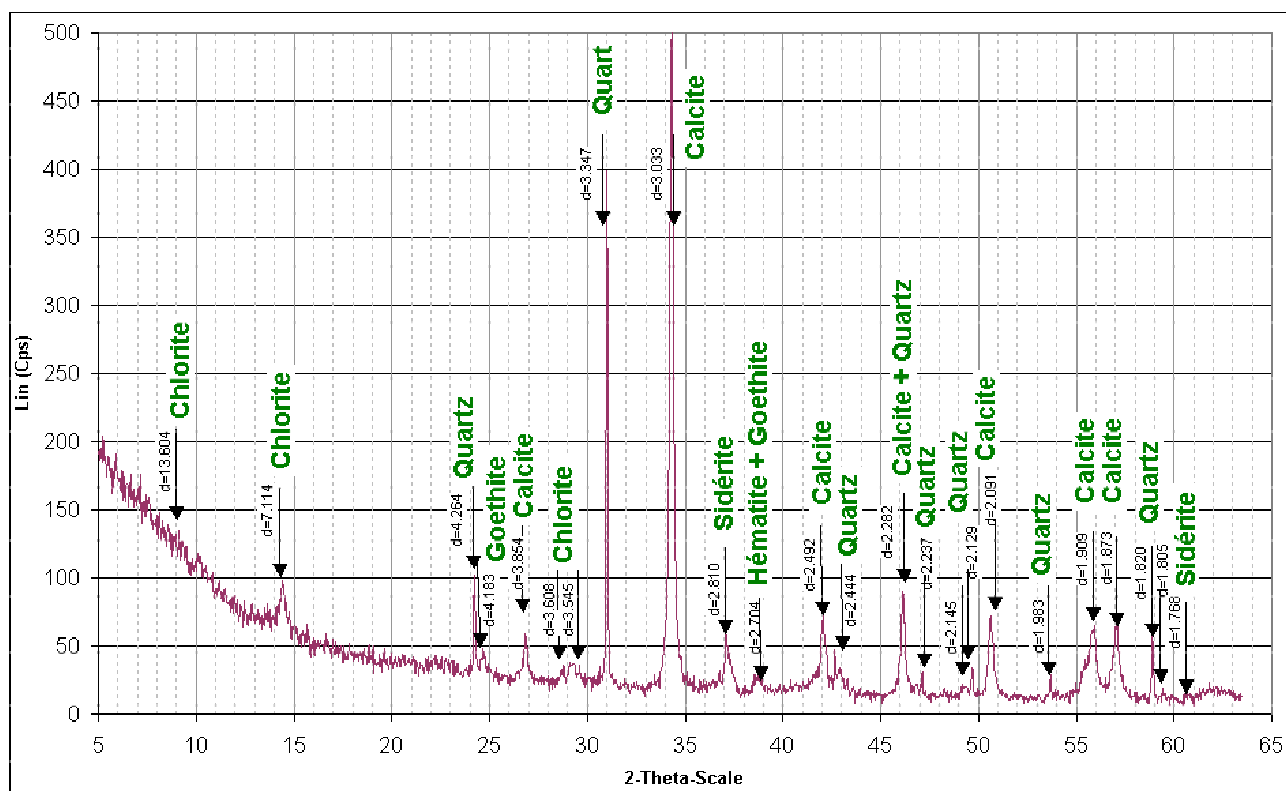
Tableau 3.14. Evolution de la composition élémentaire de la fraction fine d'un échantillon d'intercalaire marneux au cours des essais des laboratoire (mol/kg de roche).

EQ : échantillon au terme de l'essai en réacteurs parfaits ; LESS : échantillon au terme du lessivage en colonne

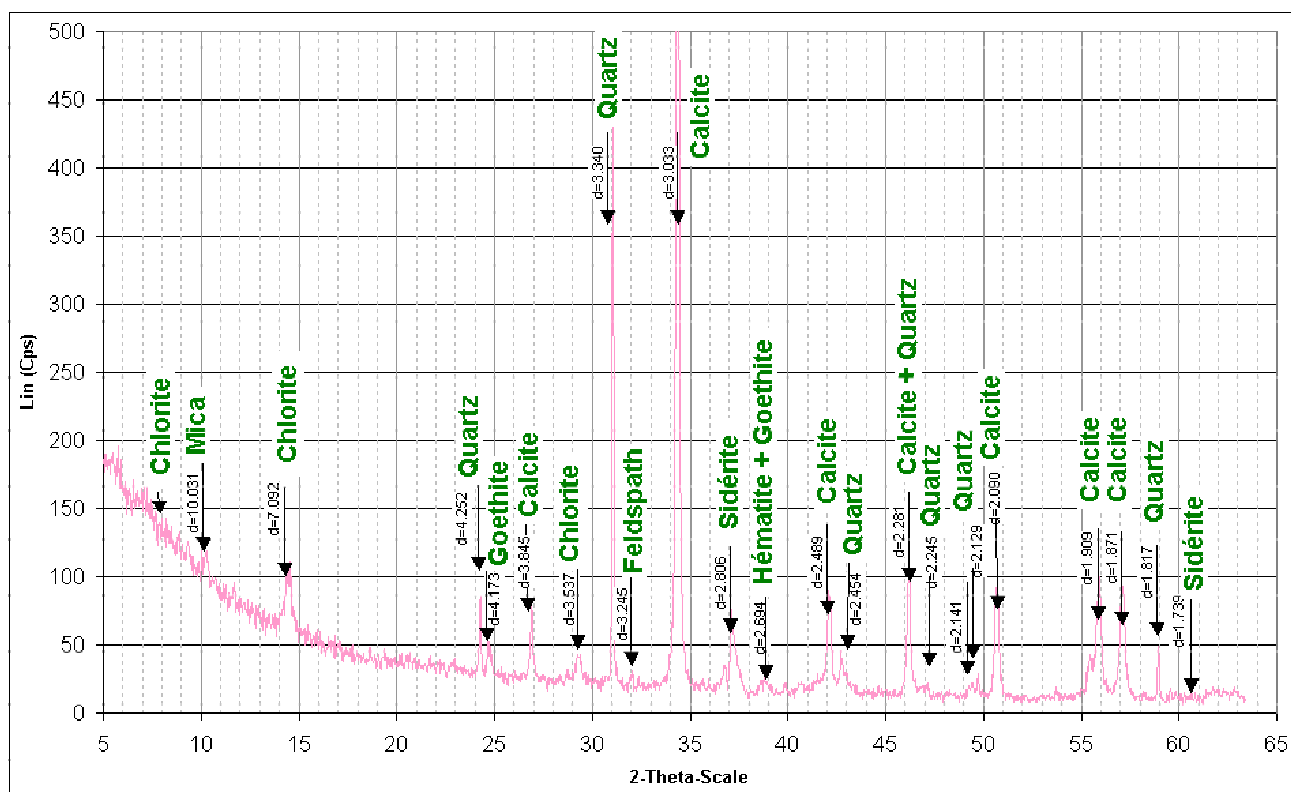
	Composition initiale	EQ	LESS
Al ₂ O ₃	4.71 10 ⁻¹	4.52 10 ⁻¹	4.63 10 ⁻¹
B	2.96 10 ⁻³	3.06 10 ⁻³	2.87 10 ⁻³
CaO	5.39	5.56	5.37
C	5.78	5.95	5.88
Fe ₂ O ₃	1.02	1.01	1.01
K ₂ O	5.10 10 ⁻²	4.56 10 ⁻²	4.35 10 ⁻²
MgO	4.19 10 ⁻¹	3.85 10 ⁻¹	4.17 10 ⁻¹
MnO	2.82 10 ⁻²	2.82 10 ⁻²	2.82 10 ⁻²
Na ₂ O	8.06 10 ⁻³	8.06 10 ⁻³	1.29 10 ⁻²
P ₂ O ₅	4.15 10 ⁻²	4.01 10 ⁻²	3.31 10 ⁻²
S	1.12 10 ⁻¹	1.03 10 ⁻¹	7.17 10 ⁻²
SiO ₂	3.12	2.93	3.10
Sr	5.02 10 ⁻³	5.02 10 ⁻³	4.91 10 ⁻³
TiO ₂	3.00 10 ⁻²	2.75 10 ⁻²	2.75 10 ⁻²

A ces trois stades, le diffractogramme est identique (fig. 3.18 a, b et c). Aucune évolution minéralogique majeure ne peut être mise en évidence. Ces résultats sont confirmés par l'analyse élémentaire réalisée sur ces trois mêmes échantillons (tableau 3.14).

**(a) Diffraction aux rayons X de la fraction fine d'un échantillon d'intercalaire marneux**



(b) Diffraction aux rayons X de la fraction fine d'un échantillon d'intercalaire marneux au terme de l'essai en réacteur fermé



(c) Diffraction aux rayons X d'un morceau d'un échantillon d'intercalaire marneux après le lessivage en colonne

Figure 3.18. (a, b et c) Evolution qualitative de la fraction fine d'un échantillon d'intercalaire marneux au cours des essais de laboratoire : diffractions aux rayons X

Un fragment rocheux de ce même échantillon a été prélevé au terme du lessivage en colonne. Il a été scié et observé au MEB (fig. 3.19). Aucune différence qualitative n'est visible avec les blocs initiaux et on observe les mêmes associations minérales en bordure de l'échantillon, là où le lessivage est le plus important.

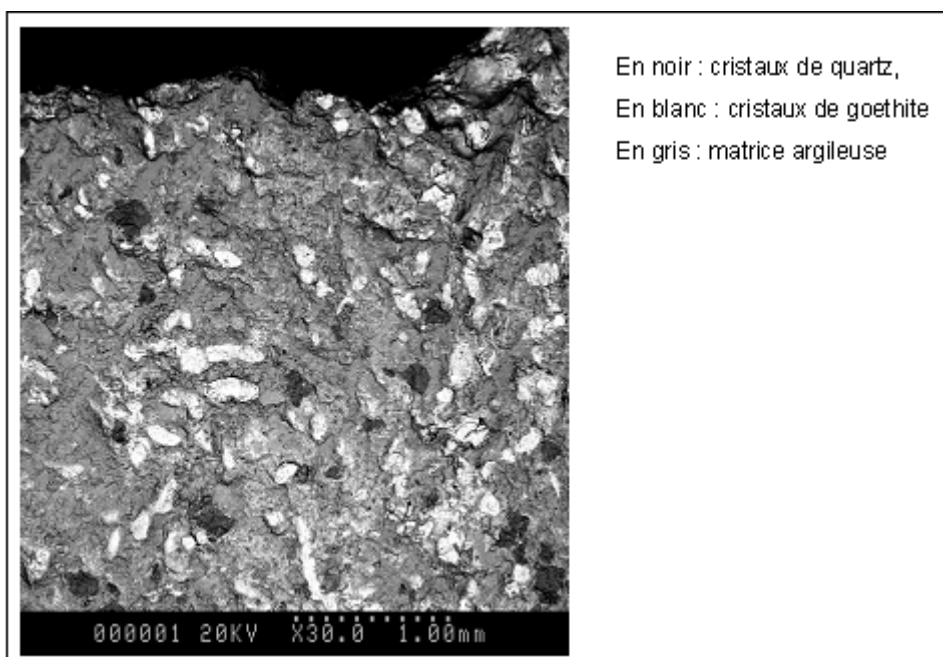


Figure 3.19. Observation au MEB d'un fragment de roche lessivé puis scié.

Il a déjà été montré qu'une quantité de gypse inférieure aux limites de détection des techniques d'analyse dont nous disposons suffisait à expliquer les concentrations observées. Il est donc normal qu'aucune différence notable ne puisse être observée en ce qui concerne les minéraux contenant du soufre.

Par ailleurs, les masses extractibles de chaque élément, exception faite du Na, représentent moins de 10% de la quantité totale de ces mêmes éléments mesurée dans la roche (tableau 3.15). La précision des analyses n'étant que de 5 à 10% (cf. §1.3.1, p. 48) la variation de la composition de la roche est donc en limite de détection des techniques que nous avons mis en oeuvre.

Tableau 3.15. Pourcentages extractibles d'éléments des intercalaires marneux

		B	Ca	K	Mg	Na	SO ₄	Sr
Intercalaires marneux	TtB1	2.88%	0.02%	0.10%	0.62%	17.26%	5.64%	2.30%
	TtB2	2.03%	0.15%	0.13%	1.03%	22.97%	9.56%	
	TtB3	1.51%	0.04%	0.17%	0.33%	4.01%	10.95%	
	TtBG1	2.90%	0.28%	0.16%	2.54%	19.10%	10.39%	1.68%
	TtBG2	1.25%	0.05%	0.22%	2.80%	7.37%	12.41%	
	TbGJ1	2.25%	0.14%	0.16%	1.54%	26.35%	9.43%	1.73%
	TbGJ2	1.91%	0.56%	0.17%	2.46%	58.52%	8.95%	2.87%
	TbGJ3	0.96%	0.18%	0.24%	2.40%	5.20%	9.59%	
	TbJR	1.60%		0.25%	3.55%	24.30%	13.07%	1.28%

3 - CONCLUSION : RETOUR AUX MINES DE FER LORRAINES

Ces expériences ont permis de distinguer deux groupes minéralogiques d'échantillons : les crassins, essentiellement formés de carbonates, quartz et goéthite, et les intercalaires marneux qui contiennent en plus d'importantes quantités de phyllosilicates, de pyrite et de gypse. Le gypse est une néoformation liée à l'exploitation minière : l'apparition de conditions oxydantes entraîne une réaction d'oxydation de la pyrite immédiatement tamponnée par les carbonates du milieu et s'accompagne de la précipitation de gypse et d'oxydes de fer. Ce phénomène se produit préférentiellement le long de fractures et fissures favorisant le contact entre l'oxygène et les minéraux.

Dans chacun de ces deux groupes, les échantillons sont formés des mêmes minéraux mais dans des proportions variables qui reflètent une roche de type détritique. Ces variations de la composition quantitative sont indépendantes de l'origine géographique des échantillons. Il n'existe donc aucun moyen d'extrapoler la composition minéralogique quantitative d'un bloc rocheux à partir des échantillons voisins, même s'ils ne sont espacés que de quelques mètres.

Ces travaux mettent en évidence l'importance du temps de contact entre la roche et l'eau pour que s'opèrent les réactions chimiques. Plus de 47 jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique entre l'eau et la roche lorsque cette dernière est broyée entre 10 et 5 mm. Le ruissellement rapide à travers les fractures des intercalaires marneux en période d'exhaure est donc insuffisant pour que l'on puisse observer une augmentation des concentrations dans l'eau. Seul un contact prolongé entre la roche et l'eau permettrait d'atteindre l'équilibre thermodynamique chimique. La modification de la chimie de l'eau ne peut donc s'opérer que lors de l'ennoyage de la mine ou dans des zones très particulières (cuvette, dépression) où l'intercalaire marneux baignerait dans l'eau.

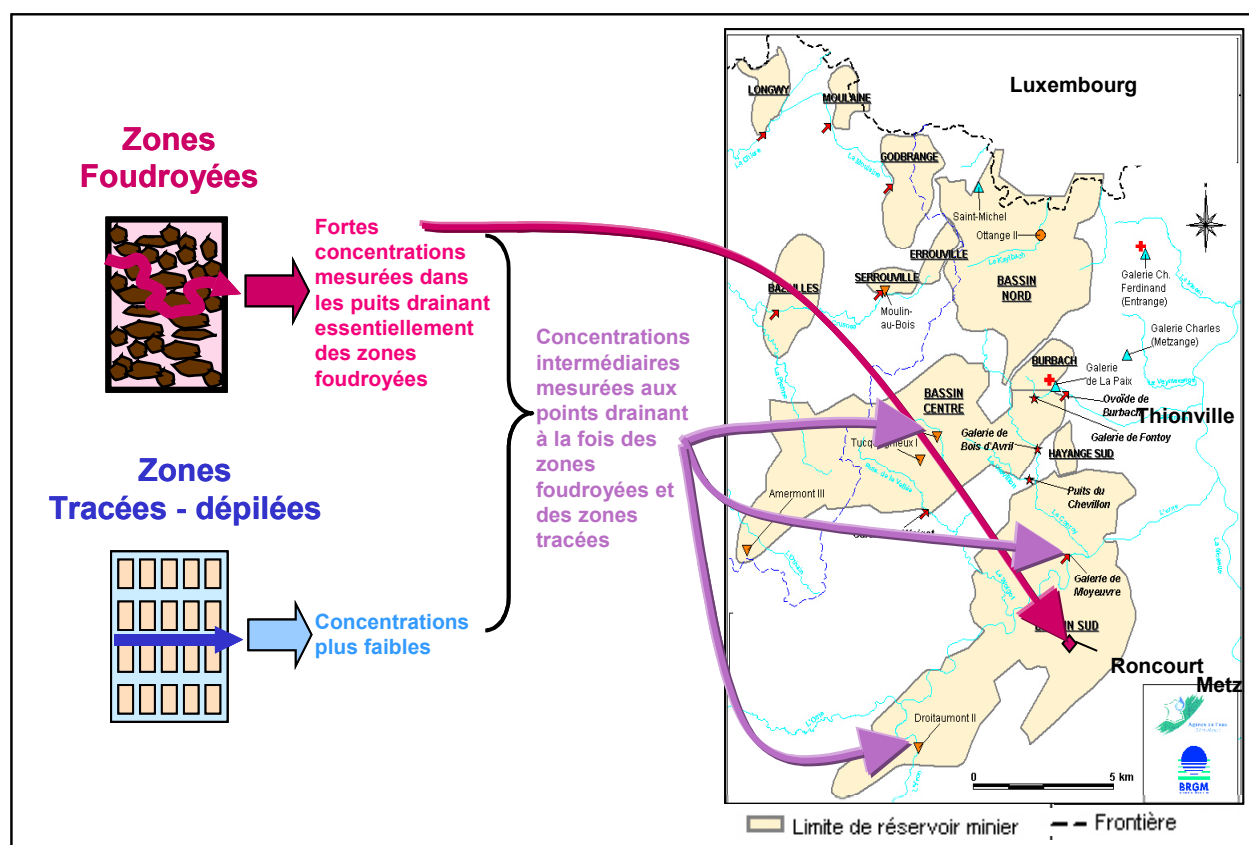


Figure 3.20. Relation entre la méthode d'extraction utilisée et la pollution de l'eau lors de l'ennoyage

Lors de l'immersion de matériau rocheux du BFL par de l'eau du Dogger, les plus importantes modifications de la composition de l'eau ont lieu avec les intercalaires marneux. L'eau se charge en SO_4 , Mg, Na, Ca, K et B, et, dans une moindre mesure, en Sr, Mn et Cl. Son pH reste compris entre 7 et 8. Dans le BFL, l'eau n'est en contact avec des intercalaires marneux broyés que dans les zones foudroyées. Dans les zones traçées-dépilées, le réseau de galeries ennoyées est le lieu de circulations préférentielles. L'eau lessive les piliers constitués de minerai, le pied de couche et le crassin. On peut dès lors supposer que c'est dans les zones foudroyées que la pollution de l'eau est la plus importante. Ainsi, les fortes concentrations observées dans le puits de Roncourt s'expliqueraient par le fait que ce puits est alimenté par le drainage de la zone foudroyée adjacente (fig. 3.20). Les circulations hydrauliques à l'intérieur de chaque bassin minier entraînent par la suite un mélange de l'eau de différentes zones. Au point de débordement du bassin Sud, l'effluent présente une composition intermédiaire entre celle à l'équilibre avec les intercalaires marneux et celle à l'équilibre avec le crassin (cf. Chap. 1). L'importance et la répartition du drainage à travers la mine (% de zones foudroyées, % de zones non foudroyées) pourraient donc contrôler la qualité de l'eau au point de débordement.

La pollution engendrée par l'ennoyage des intercalaires marneux du BFL ne sera pas pérenne. Les expériences de lessivage en colonne montrent qu'elle diminue au fur et à mesure du renouvellement de l'eau du réservoir. Le temps nécessaire avant le retour aux conditions initiales dépend de l'échantillon de roche. La grande variabilité spatiale de la minéralogie rend impossible toute prévision exacte : seule une gamme de concentrations probables peut être définie.

Tableau 3.16. Minéraux susceptibles de contrôler les concentrations dans l'eau lors de l'ennoyage des mines de fer lorraines.

Les compositions des minéraux observés en diffraction X sont données en Annexe III.3

	Minéral réactif	Minéral de réactivité négligeable	Minéral présent dans la roche (réactivité inconnue)	Réactions observées
Al			Illite, Microcline, Albite, Clinocllore	
B				
Fe		Pyrite	Sidérite, Goethite, Clinocllore, Hématite, Ankérite, Dolomite ferreuse, Szomolonokite	
Ca	Calcite (précipitation), Gypse (dissolution)		Dolomite ferreuse, Kutnahorite magnésienne, Ankérite	
Mg			Clinocllore, Dolomite ferreuse, Kutnahorite magnésienne, Ankérite	
Mn			Kutnahorite magnésienne	
K			Microcline, Illite	
Si			Quartz, Albite, Microcline, Illite, Clinocllore	
Sr				
C	Calcite (précipitation)		Calcite, Ankérite, Sidérite, Dolomite ferreuse, Kutnahorite magnésienne.	
Na			Albite	Echanges cationiques
SO_4	Gypse (dissolution)	Pyrite		

Les quantités totales d'éléments extractibles sont finies. Elles sont calculées grâce aux lessivages en colonne et sont indépendantes de la composition chimique élémentaire de la roche. Chaque élément est présent sous plusieurs formes minérales : certaines réactives et d'autres inertes. La quantité totale lessivée de chaque élément est l'expression de la quantité du minéral réactif correspondant.

Enfin, les expériences ont confirmé que l'oxydation de la pyrite est limitée par l'ennoyage. L'eau constitue une barrière à la diffusion à l'oxygène vers les sites réactifs. Le SO_4 mis en solution provient essentiellement de la

dissolution du gypse formé durant la phase d'exploitation. Concernant le soufre, on peut donc considérer que le minéral réactif est le gypse et que la pyrite réagit de manière négligeable sous ces conditions. Les expériences ont également mis en évidence la précipitation de calcite et l'existence très probable d'échanges cationiques faisant intervenir le sodium. A partir de ces résultats et des données bibliographiques, le tableau 3.16 dresse un bilan des minéraux et des réactions qui peuvent contrôler la composition de l'eau lors de l'ennoyage. Il constitue une base de travail pour la conception du modèle chimique.

CHAPITRE 4

MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE

La construction d'un modèle hydrogéochimique propre au BFL a un double objectif.

Dans un premier temps, il s'agit de définir les réactions chimiques qui permettent d'expliquer l'évolution de la qualité de l'eau lors de sa mise en contact avec les roches du BFL. A cet effet, toutes les données disponibles seront exploitées. Chaque échantillon ayant une composition minéralogique différente d'un point de vue quantitatif, ces différences seront prises en compte dans les simulations. Pour les définir, les résultats des expériences de lessivage seront utilisés. L'ensemble des réactions chimiques, qui permettront de représenter l'évolution des concentrations de l'eau au cours des essais en réacteurs fermés et au cours des expériences de lessivage en colonne, constituera un modèle géochimique propre au BFL.

Dans un second temps, il s'agit de prédire l'évolution de la qualité de l'eau lors de sa mise en contact avec les roches du BFL. A cet effet, un modèle général sera établi à partir des simulateurs "individuels". Son application aux essais de laboratoire permettra de définir l'écart relatif des concentrations calculées.

1 - MODELISATION GEOCHIMIQUE

1.1 - Approche à l'équilibre

La première étape vers la compréhension et la représentation des réactions contrôlant la composition de l'eau est l'étude de l'équilibre thermodynamique chimique. A cet effet, les indices de saturation (IS) de l'eau vis-à-vis des minéraux sont calculés au terme des essais en réacteurs fermés réalisés sur la fraction fine des échantillons. Les calculs sont effectués avec le logiciel PHREEQC, et la base de données associée. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1.

L'eau du Dogger est proche de l'équilibre avec le quartz et la dolomite ($IS \approx 0$) et est légèrement sur-saturée vis-à-vis de la calcite ($IS > 0$). Cette composition est le résultat des interactions avec les minéraux des terrains qu'elle a traversés : au contact des calcaires du Dogger, l'eau dissout les carbonates de la formation et se charge en Ca^{++} , HCO_3^- et Mg^{++} . Elle réagit également avec le quartz, présent dans le Dogger, jusqu'à atteindre l'équilibre chimique. La concentration de l'eau en Fe étant inférieure au seuil de détection de la technique d'analyse, les indices de saturation n'ont pu être calculés pour les minéraux contenant cet élément (oxyhydroxyde de fer, goethite, hématite, jarosite-K ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), mélantérite ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), pyrite et sidérite).

Au contact des intercalaires marneux de la formation ferrifère, la composition chimique de l'eau évolue jusqu'à un état d'équilibre avec le gypse ($IS \approx 0$). L'IS par rapport à la célestite, très proche de 0, montre cependant une légère sous-saturation et donc une tendance à la dissolution du minéral. La sous-saturation vis-à-vis de la jarosite-K, de la mélantérite et de la strontianite s'abaisse en se rapprochant de l'état d'équilibre. La sur-saturation vis-à-vis de la calcite et vis-à-vis de la dolomite augmente. Les IS calculés pour l'hydroxyde de fer, la goethite et l'hématite indiquent un état de sur-saturation de l'eau vis-à-vis de ces minéraux. Ces résultats sont à interpréter avec prudence. En effet, les concentrations correspondantes en Fe sont proches, voire égales à la limite de détection de la méthode analytique, et sont donc, peut-être, liées à un artefact de mesure. La concentration en Al dans l'eau de chacun des réacteurs étant inférieure à la limite de détection de la méthode de mesures (ICP-MS), il nous est impossible d'estimer l'indice de saturation relatif aux minéraux suivants : $Al(OH)_3$, amorphe, albite ($NaAlSi_3O_8$), chlorite-14A ($Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$), gibbsite ($Al(OH)_3$), K-Feldspar ($KAlSi_3O_8$), K-mica ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) et kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).

La précipitation de calcite, de dolomite, d'hydroxyde de fer et de goethite est possible tandis que les autres minéraux sont susceptibles de se dissoudre. L'état d'équilibre observé avec le gypse confirme que ce minéral est la source principale de SO_4 . La dissolution du gypse produit également du Ca. La précipitation de calcite n'étant pas instantanée, l'accroissement de la concentration du Ca en solution explique l'augmentation de l'IS pour la calcite et, partiellement, pour la dolomite. L'IS par rapport à la dolomite étant positif, elle ne peut que

précipiter. L'augmentation du Mg en solution est donc le résultat de la dissolution d'un autre minéral.

Tableau 4.1. Calcul des indices de saturation (base de données PHREEQC) à l'issue des essais en réacteurs fermés (Extraits)

	Dogger	Crassin			Intercalaires marneux								
		TtG2	TtJ1	TtJ2	TtB1	TtB2	TtB3	TbBG1	TbBG2	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3	TbJR
	Composition moyenne												
Calcite	0.33	0.38	0.37	0.3	0.38	0.64	0.51	0.49	0.53	0.4	0.38	0.47	0.36
Célestite	-3.2	-1.17	-0.75	-1.09	-0.08	-0.07	-0.34	-0.06	-0.11	-0.12	-0.11	-0.21	-0.1
Calcédoine	-0.36	-0.04	-0.25	-0.07	-0.27	-0.21	-0.28	-0.38	-0.27	-0.32	-0.38	-0.24	-0.69
Dolomite	-0.07	0.44	-0.02	0.32	0.55	1.18	0.57	1.04	1.25	0.67	0.79	1.02	0.97
Fe(OH)3		2.39	2.03	2.24	2.25	2.13	2.15	2.15	2.03	2.21	2.12	2.15	2.1
Goethite		8.12	7.77	7.99	7.96	7.86	7.88	7.88	7.76	7.94	7.86	7.89	7.85
Gypse	-2.24	-0.9	-0.71	-1.05	0.02	0.05	-0.2	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
Hématite		18.24	17.53	17.97	17.91	17.71	17.75	17.75	17.5	17.87	17.71	17.77	17.69
Jarosite-K		-1.65	-2.34	-1.78	0.05	-0.81	-1.19	-0.36	-0.39	-0.21	-0.28	-0.19	-0.04
Mélanterite		-15.16	-15.37	-15.2	-13.95	-14.66	-14.66	-14.37	-14.07	-14.26	-14.25	-14.24	-14.12
Pyrite		< -200	< -200	< -200	< -200	< -200	< -200	< -200	< -200	< -200	< -200	< -200	< -200
Quartz	0.08	0.4	0.19	0.37	0.18	0.23	0.16	0.06	0.17	0.13	0.07	0.2	-0.25
Sidérite		-9.16	-9.55	-9.11	-8.87	-9.34	-9.23	-9.19	-8.85	-9.18	-9.17	-9.07	-9.07
Strontianite	-1.85	-1.13	-0.89	-0.96	-0.95	-0.71	-0.85	-0.84	-0.85	-0.99	-0.99	-1.01	-1.01

L'analyse chimique élémentaire indique que les roches du BFL contiennent en moyenne 3.5 mol/kg de Ca et 0.12 mol/kg de S. Les expériences de lessivage en colonne permettent d'extraire 0.013 mol/kg de S. Si l'on suppose que tout le Ca est sous forme de calcite, que le S extractible représente la quantité de gypse contenue dans la roche et que le reste de S est sous forme de pyrite, alors la roche posséderait 3.5 mol/kg de calcite (CaCO_3), 0.013 mol/kg de gypse (CaSO_4) et $(0.12 - 0.013) / 2 = 0.0535$ mol/kg de pyrite (FeS_2). Les expériences contiennent en moyenne 2 kg de roche pour 1 kg d'eau. Les expériences de lessivage en colonne se faisant en milieu ouvert, à l'équilibre avec la pression ambiante, on suppose qu'il y a un réservoir infini de gaz de composition identique à l'air du laboratoire (Pressions partielles : $P_{\text{N}_2} = 78.7\%$, $P_{\text{O}_2} = 21\%$, $P_{\text{CO}_2} = 0.3\%$). Dans ces conditions, le nouvel assemblage minéralogique calculé à l'équilibre (e.g. : logiciel PHREEQC)

implique une dissolution complète de la pyrite, une précipitation de gypse et une acidification du milieu (tableau 4.2). Or, au cours des expériences de laboratoire, le pH est toujours compris entre 7 et 8. Par ailleurs, l'oxydation de la pyrite est limitée par la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'eau. A l'échelle de temps de nos expériences, l'oxydation de la pyrite est négligeable et c'est la dissolution du gypse qui est responsable des concentrations en SO_4 observées. Un modèle à l'équilibre ne permet donc pas de reproduire ces phénomènes.

Tableau 4.2. Modélisation à l'équilibre (logiciel PHREEQC)

	Phase solide (mol)		Phase liquide (mol/l) (composition moyenne de l'eau du Dogger)		Phase gazeuse (atm)	
Données (par volume d'eau unitaire (1l))	Calcite	7	température	21	Pression	Fixe
	Gypsum	0.026	pH	7.57	pression	1 atm
	Pyrite	0.107	pe	12*	volume	1 10 ⁶ litres
			densité	1*	température	21 °C
			Ca	2.130 10 ⁻³	O2(g)	0.21
			Cl	1.910 10 ⁻⁴	N2(g)	0.787
			C(4)	3.830 10 ⁻³	CO2(g)	0.003
			K	2.050 10 ⁻⁵		
			Mg	3.210 10 ⁻⁴		
			Na	1.370 10 ⁻⁴		
			N(5)	6.360 10 ⁻⁵		
			S(6)	1.800 10 ⁻⁴		
			Si	1.100 10 ⁻⁴		
			Sr	2.140 10 ⁻⁶		
			Zn	1.100 10 ⁻⁶		
			eau	1 kg		
Calcul à l'équilibre (par volume d'eau unitaire (1l))	Calcite	0	température	21	Pression	Fixe
	Gypsum	0.2401	pH	2.837	pression	1 atm
	Pyrite	0	pe	18.21	volume	1 10 ⁶ litres
			densité	0.9923	température	21 °C
			Ca	6.788	O2(g)	0.21
			Cl	1.911 10 ⁻⁴	N2(g)	0.787
			C(4)	8.286 10 ⁻⁴	CO2(g)	0.00317
			K	2.051 10 ⁻⁵		
			Mg	3.211 10 ⁻⁴		
			Na	1.370 10 ⁻⁴		
			N(5)	13.90		
			S(6)	9.559 10 ⁻⁵		
			Si	1.100 10 ⁻⁴		
			Sr	2.141 10 ⁻⁶		
			Zn	1.100 10 ⁻⁶		

* valeur par défaut

La modélisation à l'équilibre entre l'eau et la roche ne peut donc pas être envisagée car des minéraux d'origines différentes sont rassemblés hors équilibre chimique dans une roche détritique. Les température et pression régnant dans la mine comme dans les expériences sont faibles ce qui, en diminuant les vitesses totales des réactions, renforce le contrôle cinétique des réactions chimiques. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, la construction d'un modèle cinétique des réactions de dissolution et précipitation des minéraux dans l'eau doit être envisagée.

1.2 - Modélisation cinétique

1.2.1 - Préliminaires

• Principes

Les analyses chimiques élémentaires sont les seules données quantitatives à notre disposition. Qualitativement, les minéraux majeurs ont été identifiés en diffraction X. La répartition de chaque élément dans les différentes formes minérales est inconnue. Différentes simulations doivent donc être réalisées afin de déterminer les formes minérales réactives et leur masse relative dans chaque échantillon. Ces modèles cinétiques préliminaires sont construits avec Simulink® selon les principes exposés au chapitre 2.

L'étude expérimentale ayant montré que le gypse est la principale source de SO_4 , la quantité initiale de gypse dans la roche est considérée égale à la masse de SO_4 extractible lors de l'expérience de lessivage en colonne (cf. Chap. 3). La masse de soufre restante dans la roche est supposée être sous forme de pyrite. Les concentrations en Al et Fe dans l'eau du Dogger, inférieures au seuil de détection, sont fixées respectivement à $1 \cdot 10^{-10}$ mol/l et $1 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Des tests ont été réalisés pour évaluer l'impact de ce choix : ils n'ont révélé aucune modification majeure des résultats obtenus si l'on prenait une valeur égale à la limite de détection.

Les minéraux identifiés par diffraction aux rayons X (tableau 3.16 et annexe III.3) sont tous intégrés dans les modèles, exceptés certains carbonates. En effet, aucune constante d'équilibre n'a pu être trouvée dans la littérature pour la dolomite ferreuse, l'ankérite et la kutnahorite magnésienne. Si elle se dissolvait, la kutnahorite magnésienne $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$, libérerait une quantité de Mn au moins égale à la quantité de Mg. Or, les concentrations de Mn mesurées à l'issue des essais en réacteur fermé sont au maximum égales à $4 \cdot 10^{-6}$ mol/l, soit 0.1% de la quantité de Mg mise en solution dans les essais. Dans ces conditions, aucun minéral contenant du Mn listé dans les bases de données auxquelles nous avons accès n'a tendance à précipiter. Il est cependant possible qu'une autre solution solide carbonatée mobilise le manganèse. Mais les expériences réalisées ne permettent de définir ni la composition minéralogique de cette éventuelle solution solide, ni la constante d'équilibre associée. L'ankérite et la dolomite ferreuse sont deux solutions solides entre la dolomite et la sidérite. L'ankérite est la forme la plus fréquemment observée dans nos échantillons : elle a été repérée dans presque tous, tandis que la dolomite ferreuse n'a été identifiée que dans un cas. Or l'ankérite est plus riche en Fe qu'en Mg. Sa dissolution libérerait donc une quantité de Fe supérieure à celle du Mg. La quantité de Fe mesurée dans l'eau ne représente pourtant que 0.01% de la quantité totale de Mg. Le Fe pourrait avoir précipité, par exemple sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Par ailleurs, dans ce type de minéral, le Fe est sous sa forme réduite Fe^{2+} . Un oxydant serait donc indispensable à sa solubilisation, et la quantité d'oxygène dissous ($\approx 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, cf. p.93) ne permet pas la dissolution de 10^{-2} mol/l d'ankérite. Une simplification a donc été réalisée : seuls la calcite, la sidérite et la dolomite sont introduits dans le modèle.

Les masses d'éléments mesurées par l'analyse chimique sont réparties dans les différents minéraux pris en compte dans les simulations. Successivement, différentes valeurs sont attribuées aux constantes de cinétique apparente de chaque minéral, de manière à ce que ce minéral réagisse, totalement ou partiellement, avec l'eau du Dogger.

• Résultats

L'albite, le clinocllore, le microcline et l'illite (annexe III.3) sont les seuls minéraux identifiés qui peuvent être des sources potentielles de Na, K et Mg. Dans la base de données PHREEQC, la composition chimique du microcline analysé correspond au K-feldspar, celle du clinocllore à la chlorite et celle de l'illite au K-mica. La gibbsite est un minéral qui précipite facilement. A l'équilibre avec ce minéral, l'eau du Dogger aurait une concentration en Al égale à $7.3 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Si l'on prend en compte cette concentration, alors les concentrations observées en Na, K et Mg à l'issue des essais en réacteurs fermés ne correspondent pas à l'équilibre avec l'albite, le K-feldspar, la chlorite et le K-mica : elles indiquent une sur-saturation vis-à-vis du K-mica et une sous-saturation vis-à-vis des autres minéraux.

Deux interprétations peuvent être avancées pour expliquer que l'équilibre entre l'eau et le minéral n'est pas atteint : (i) la masse de minéral disponible est insuffisante ou (ii) la cinétique de la réaction est trop lente pour atteindre l'équilibre. Or ces minéraux sont les formes dominantes de Na, K et Mg dans la roche et la masse de ces éléments passée en solution à l'équilibre représente, dans de nombreux cas, moins de 10 % de la masse totale dans la roche (cf. chap. 3). La première hypothèse est donc infirmée puisqu'elle impliquerait que l'albite, le clinocllore, le microcline et l'illite soient des formes minoritaires.

Pour reproduire les concentrations observées dans l'eau des essais en réacteur fermé au bout de 47 ou 90 jours, les constantes cinétiques apparentes k_{pcp} des réactions de dissolution/précipitation de ces minéraux doivent avoir une valeur minimale notée $k_{pcp\ min}$. Avec ces valeurs, le pH de la solution devient basique ($pH > 10$) et l'on constate une dissolution de plus de 50% de la masse totale de ces minéraux en quelques mois. Or dans les conditions de pH et de température de nos expériences, l'albite, le clinocllore, le microcline et l'illite sont stables et se dissolvent de manière négligeable à cette échelle de temps. Aucun des minéraux identifiés au cours de l'étude minéralogique ne peut donc expliquer les concentrations en Na, K et Mg observées dans l'eau en un temps si court.

Après avoir testé différentes hypothèses traduites par différents modèles, des réactions d'échanges cationiques impliquant les ions Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} et H^+ ont été retenues pour représenter l'évolution de la composition de l'eau avec les intercalaires marneux de la formation ferrifère. La rapidité des réactions produisant ces éléments, les possibles échanges cationiques impliquant le Na révélés lors de l'expérience de traçage (chap. 3, § 2.1.3), et les observations de Cravotta *et al.* (1994) et Appelo *et al.* (1998) (chap.1, §1.2.2) confortent cette hypothèse. L'ion H^+ est introduit dans les échanges cationiques pour représenter la stabilité du pH autour de 7.5 dans les expériences en réacteur fermé. En effet, sans une réaction tamponnant le pH à cette valeur, l'équilibre calco-carbonate impose un pH d'équilibre de 6.8 pour le système. Appelo *et al.* (1998) observaient également cet effet-tampon qu'ils attribuaient à des échanges cationiques à la surface de la matière organique.

Nous avons choisi d'intégrer la calcédoine et la kaolinite au modèle chimique final. La dissolution de la calcédoine, la précipitation de la kaolinite et l'équilibre de dissolution/précipitation du quartz contrôlent alors la concentration en Si des différentes solutions.

Aucun minéral composé de Sr n'ayant été identifié, nous avons choisi d'inclure la strontianite ($SrCO_3$) et la célestite ($SrSO_4$) dans le modèle. Il est très probable que la strontianite n'existe pas à proprement parler dans la roche, mais qu'il s'agisse plutôt d'une solution solide entre la calcite et la strontianite. Cependant nous avons décidé de modéliser l'évolution de la concentration en strontium par le biais de phases minérales pures dont nous connaissons les constantes d'équilibre des réactions de dissolution, donc la strontianite et la célestite. La masse de Sr extractible lors des expériences de lessivage représentant moins de 5 % de la masse totale présente dans la roche, une des formes minérales du Sr doit être stable dans nos conditions expérimentales. L'eau du Dogger étant sous-saturée vis-à-vis de ces deux minéraux, nous avons supposé que la cinétique de dissolution était rapide pour l'un et lente pour l'autre. Les IS calculés, ainsi que les connaissances actuelles concernant la célestite, nous conduisent à supposer que c'est le minéral le plus réactif. Il est choisi comme source principale de Sr.

Aucune source de B n'a été identifiée lors de l'étude minéralogique. Cet élément est minoritaire en solution et n'a été suivi que ponctuellement dans les analyses d'eau minière du BFL. Il a donc été décidé de ne pas l'introduire dans le modèle.

Le tableau 4.3 présente le bilan de ces simulations préliminaires.

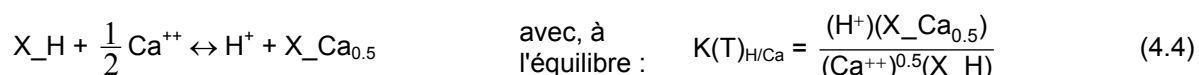
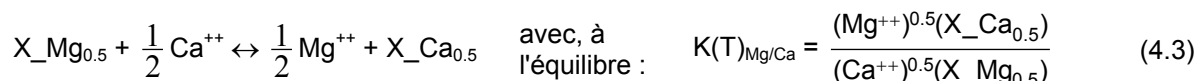
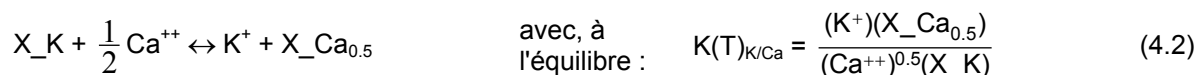
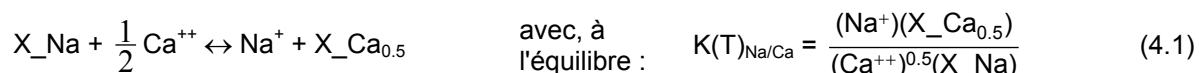
Tableau 4.3. Minéraux composant la roche et réactions susceptibles de contrôler la composition de l'eau

Composants de l'eau	Réactions contrôlant la composition de l'eau		Minéraux présents dans la roche mais de réactivité négligeable
	Observées	Supposées	
Al		Gibbsite, Al(OH) ₃ , Kaolinite (précipitation)	Illite, Microcline, Albite, Clinocllore
Ca	Calcite et Dolomite (précipitation), Gypse (dissolution)	Echanges cationiques	
C	Calcite et Dolomite (précipitation)		Sidérite
Fe	Goethite, Hématite, Fe(OH) ₃		Pyrite, Sidérite, Clinocllore
K		Echanges cationiques	Microcline, Illite
Mg		Echanges cationiques	Clinocllore
Na		Echanges cationiques	Albite
Si	Quartz	Calcédoine (dissolution), Kaolinite (précipitation)	Albite, Microcline, Illite, Clinocllore
SO ₄	Gypse (dissolution)	Célestite (dissolution)	Pyrite
Sr		Célestite (dissolution)	

1.2.2 - Description du modèle chimique retenu

• Les réactions d'échanges cationiques

Les réactions d'échanges cationiques introduites dans le modèle chimique sont spécifiques de nos expériences. En effet, elles intègrent tous les échanges qui peuvent se produire avec les différents éléments constitutifs de la roche : oxy-hydroxydes de fer, matière organique, chlorite... Les sites d'échanges sont notés X. Les réactions s'écrivent alors :



Les réactions d'échanges cationiques sont connues pour être très rapides (équilibre atteint en moins de 24h). Par conséquent, on peut supposer avoir atteint l'équilibre thermodynamique de ces réactions à l'issue des essais en réacteurs fermés ou, également, au moment de la mise en circulation de l'eau dans les colonnes de lessivage. Les analyses de la composition de l'eau de ces solutions nous fournissent les concentrations en Na, K, Mg, H et Ca. Le calcul de spéciation nous permet d'obtenir les concentrations et les activités des ions Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, H⁺ et Ca⁺⁺. Les constantes d'équilibre K(T)_{Na/Ca}, K(T)_{K/Ca}, K(T)_{Mg/Ca} et K(T)_{H/Ca} sont inconnues, de même que les activités (X_{Na}), (X_K), (X_{Mg_{0.5}}), (X_H) et (X_{Ca_{0.5}}).

Pour déterminer les constantes d'équilibre de ces réactions, on nomme X_t le nombre total de sites d'échange. On définit l'activité des sites d'échanges comme le rapport du nombre de sites occupés par l'ion considéré sur le nombre total de sites (Fritz, 1981 ; Appelo *et al.*, 1998), soit :

$$(X_{Na}) = \frac{X_{Na}}{X_t} \quad (4.5)$$

$$(X_K) = \frac{X_K}{X_t} \quad (4.6)$$

$$(X_{Mg}) = \frac{X_{Mg_{0.5}}}{X_t} \quad (4.7)$$

$$(X_H) = \frac{X_H}{X_t} \quad (4.8)$$

$$(X_{Ca}) = \frac{X_{Ca_{0.5}}}{X_t} \quad (4.9)$$

$$\text{Avec : } X_t = X_{Na} + X_K + X_{Mg_{0.5}} + X_H + X_{Ca_{0.5}} \quad (4.10)$$

A l'instant initial ($t = 0$), on a : $X_t = X_{Na_{(0)}} + X_{K_{(0)}} + X_{Mg_{0.5_{(0)}}} + X_{H_{(0)}} + X_{Ca_{0.5_{(0)}}}$. Si l'on suppose que la totalité du Na, du K et du Mg solubilisés proviennent des réactions d'échanges, alors la différence de concentrations entre l'eau ayant réagi avec la roche et l'eau du Dogger (ΔNa , ΔK et ΔMg) permet de relier les sites occupés à l'équilibre aux sites occupés initialement :

$$X_{Na} = X_{Na_{(0)}} - \Delta Na, \quad (4.11)$$

$$X_K = X_{K_{(0)}} - \Delta K \quad (4.12)$$

$$X_{Mg} = X_{Mg_{0.5_{(0)}}} - \Delta Mg \quad (4.13)$$

Le Ca est produit essentiellement par la dissolution du gypse et est partiellement mobilisé par la précipitation de calcite. La précipitation de dolomite est supposée négligeable face à ces deux réactions. En supposant que la différence de concentration en HCO_3 entre l'eau ayant réagi avec la roche et l'eau du Dogger (ΔHCO_3) traduit la masse de Ca précipité sous forme de calcite (ce qui néglige les réactions d'équilibre entre le HCO_3 et le CO_2 dissous) et que l'essentiel de la variation de concentration en SO_4 est due à la dissolution du gypse, on a :

$$X_{Ca} = X_{Ca_{(0)}} - (\Delta Ca - \Delta SO_4 - \Delta HCO_3) \quad (4.14)$$

$$\text{où : } \Delta Ca = Ca_{(t)} - Ca_{\text{Dogger}} > 0$$

$$\Delta SO_4 = SO_{4(t)} - SO_{4\text{ Dogger}} > 0$$

$$\Delta HCO_3 = HCO_{3(t)} - HCO_{3\text{ Dogger}} < 0$$

Les paramètres d'entrée du modèle chimique sont les constantes d'équilibre thermodynamique $K(T)_{Na/Ca}$, $K(T)_{K/Ca}$, $K(T)_{Mg/Ca}$ et $K(T)_{H/Ca}$ et la composition initiale de la roche, donc le nombre de sites d'échange $X_{Na_{(0)}}$, $X_{K_{(0)}}$, $X_{Mg_{0.5_{(0)}}}$, $X_{H_{(0)}}$ et $X_{Ca_{0.5_{(0)}}}$.

Les relations précédentes forment un système de 14 équations à 19 inconnues. Il est donc nécessaire de fixer 5 des inconnues. Ces inconnues fixées arbitrairement sont les constantes d'équilibre et le nombre initial de sites occupés par l'ion Na^+ : $X_{Na_{(0)}}$. A l'équilibre avec la roche, la concentration en Na de l'eau est de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. A la fin des expériences de lessivage, la concentration maximale en Na mesurée est de $8.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. C'est certes six fois plus que la concentration moyenne de l'eau du Dogger ($1.4 \cdot 10^{-4}$ mol/l), mais cela ne représente plus que 5% de la concentration correspondant à l'équilibre avec la roche. Il semblerait donc que la majeure partie du Na extractible soit passée en solution. Par conséquent, on supposera que la quantité de Na échangeable représente 110% de la quantité de Na extraite. Prendre 100% consisterait à supposer que tout le Na ait été lessivé et entraînerait une sous-estimation systématique en fin de lessivage, plus dommageable qu'une surestimation lorsqu'il s'agit d'AEP.

Afin que les valeurs choisies pour les constantes d'équilibre soient les plus cohérentes possibles avec les observations expérimentales, un premier calcul des constantes d'équilibre a été réalisé pour chaque échantillon d'intercalaire marneux en fixant les nombres initiaux de sites occupés par K, Mg, H et Ca. Les masses extractibles lors des essais de lessivage en colonne étant inférieures à 1% de la masse totale de K et Ca dans la roche et 4% de la masse totale de Mg dans la roche, $X_{K_{(0)}}$, $X_{Mg_{0.5_{(0)}}}$ et $X_{Ca_{0.5_{(0)}}}$ sont définis en supposant que 5% de la masse totale de Ca et de Mg et 0.5% de la masse totale de K se trouvent sous formes échangeables. En posant $X_{H_{(0)}} = 0.01 \times X_{Ca_{0.5_{(0)}}}$, on résout alors le système d'équations grâce aux concentrations de l'eau à l'équilibre avec (i) les échantillons dans les colonnes de lessivage et (ii) les réacteurs fermés. Le tableau 4.4 présente les valeurs extrêmes et moyennes des constantes d'équilibre correspondantes.

Tableau 4.4. Calcul de constantes d'équilibres cohérentes avec les données analytiques pour les réactions d'échanges cationiques

Calculs correspondant aux compositions de l'eau lors de la mise en route du lessivage en colonne (échantillons de fraction granulométrique $20 < \phi < 50$ mm)				
	$K(T)_{Na/Ca}$	$K(T)_{K/Ca}$	$K(T)_{Mg/Ca}$	$K(T)_{H/Ca}$
Valeur maximum	29.8	3.53	22.3	$2.607 \cdot 10^{+5}$
Valeur minimum	9.71	69.72	3.69	$3.218 \cdot 10^{+6}$
Valeur moyenne	15.4	1.68	9.57	$1.399 \cdot 10^{+5}$
Calculs correspondant aux compositions de l'eau à l'issu des essais en réacteurs fermés (échantillons de la fraction fine $\phi < 5$ mm)				
	$K(T)_{Na/Ca}$	$K(T)_{K/Ca}$	$K(T)_{Mg/Ca}$	$K(T)_{H/Ca}$
Valeur maximum	43.3	9.93	29.7	$3.211 \cdot 10^{+5}$
Valeur minimum	8.14	1.04	3.83	$9.015 \cdot 10^{+6}$
Valeur moyenne	20.6	3.18	11.3	$2.197 \cdot 10^{+5}$

On note une légère différence entre les valeurs calculées avec les données des essais en réacteurs fermés et celles calculées avec les données des colonnes de lessivage. Ceci traduit une différence dans les compositions minéralogiques des fractions fines et grossières de la roche : si l'on impose la valeur de la constante d'équilibre, les valeurs de $X_{K(0)}$, $X_{Mg_{0.5}(0)}$, $X_{H(0)}$ et $X_{Ca_{0.5}(0)}$ correspondantes seront différentes pour représenter l'état d'équilibre observé dans les deux types d'expériences.

Les constantes d'équilibre doivent être choisies dans la gamme de valeurs présentées dans le tableau 4.3. Elles doivent également permettre de respecter plusieurs contraintes :

- les nombres de sites initiaux correspondants doivent être supérieurs à 0,
- les nombres de sites initiaux doivent être supérieurs aux masses extractibles (pour que la modélisation soit faisable),
- le nombre de sites d'échanges doit être le plus petit possible.

Les valeurs retenues sont présentées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5. Constantes d'équilibres choisies pour les réactions d'échanges cationiques

$K(T)_{Na/Ca}$	$K(T)_{K/Ca}$	$K(T)_{Mg/Ca}$	$K(T)_{H/Ca}$
27.5	3.53	22.3	$3.22 \cdot 10^6$

• Le modèle

Le modèle cinétique intègre 12 éléments chimiques (Al, C, Ca, Fe, K, H, Mg, Na, O, S, Si et Sr) et quatre types de réactions : 19 réactions de dissolution/précipitation des minéraux, 25 réactions de complexation des ions dans l'eau, les réactions de dissolution/dégazage de l' O_2 et du CO_2 dans l'eau et les 4 réactions d'échanges cationiques (tableau 4.6).

Les espèces aqueuses dominantes de chaque élément, déterminées lors du calcul de l'état d'équilibre, ont été choisies comme espèces de base pour l'écriture des réactions. Elles sont au nombre de 14 : H_2O , H^+ , SO_4^- , $FeOH_3$, Ca^{++} , HCO_3^- , Mg^{++} , H_4SiO_4 , $AlOH_3$, Na^+ , K^+ , Sr^{++} , CO_2 et O_2 . Seules les espèces aqueuses, dont la concentration déterminée par le calcul de l'état d'équilibre précédent est supérieure à $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$, sont intégrées dans le modèle.

Les constantes d'équilibres $K(T)$ des réactions de dissolution/précipitation des minéraux, des réactions de complexation des ions dans l'eau et des réactions de dissolution/dégazage de l' O_2 et du CO_2 dans l'eau sont extraites de la base de données PHREEQC.

Tableau 4.6. Réactions et constantes d'équilibres du modèle chimique

Réactions de dissolution/Précipitation de minéraux			
Minéral	Composition chimique	Réaction	Log K(T) T=25°C
Al(OH) ₃	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ (_{am}) ↔ Al(OH) ₃	-6.1
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	Albite + 4 H ₂ O ↔ Na ⁺ + Al(OH) ₄ ⁻ + 3 H ₄ SiO ₄	-18.002
Calcédoine	SiO ₂	Calcédoine + 2 H ₂ O ↔ H ₄ SiO ₄	-3.55
Calcite	CaCO ₃	Calcite + H ⁺ ↔ Ca ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻	1.849
Célestite	SrSO ₄	Célestite ↔ Sr ⁺⁺ + SO ₄ ⁻	-6.63
Chlorite	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	Chlorite + 10 H ⁺ ↔ 5 Mg ⁺⁺ + 2 Al(OH) ₃ + 3 H ₄ SiO ₄	34.58
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite + 2 H ⁺ ↔ Ca ⁺⁺ + 2 HCO ₃ ⁻ + Mg ⁺⁺	3.568
Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃ (_{am}) ↔ Fe(OH) ₃	-7.669
Gibbsite	Al(OH) ₃	Gibbsite ↔ Al(OH) ₃	-8.79
Goethite	FeOOH	Goethite + H ₂ O ↔ Fe(OH) ₃	-13.56
Gypse	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Gypse ↔ Ca ⁺⁺ + SO ₄ ⁻ + 2 H ₂ O	-4.58
Hématite	Fe ₂ O ₃	Hématite + 3 H ₂ O ↔ 2 Fe(OH) ₃	-29.128
K-feldspar	KAlSi ₃ O ₈	K-feldspar + 8 H ₂ O ↔ K ⁺ + Al(OH) ₄ ⁻ + 3 H ₄ SiO ₄	-20.573
K-mica	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	K-mica + 1 H ⁺ + 9 H ₂ O ↔ K ⁺ + 3 Al(OH) ₃ + 3 H ₄ SiO ₄	-37.997
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Kaolinite + 7 H ₂ O ↔ 2 H ₄ SiO ₄ + 2 H ⁺ + 2 Al(OH) ₄ ⁻	-37.965
Pyrite	FeS ₂	Pyrite + 3.75 O ₂ + 3.5 H ₂ O ↔ 4 H ⁺ + Fe(OH) ₃ + 2 SO ₄ ²⁻	211.441
Quartz	SiO ₂	Quartz + 2 H ₂ O ↔ H ₄ SiO ₄	-3.98
Sidérite	FeCO ₃	Sidérite + 2.5 H ₂ O + 0.25 O ₂ ↔ H ⁺ + Fe(OH) ₃ + HCO ₃ ⁻	-4.621
Strontianite	SrCO ₃	Strontianite + H ⁺ ↔ Sr ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻	1.058
Réactions de complexation des ions			
H ₂ O		H ₂ O ↔ H ⁺ + OH ⁻	14
Al(OH) ₂ ⁺		Al(OH) ₃ + H ⁺ ↔ Al(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O	6.8
Al(OH) ₄ ⁻		Al(OH) ₃ + H ₂ O ↔ Al(OH) ₄ ⁻ + H ⁺	-5.8
CO ₃ ²⁻		HCO ₃ ⁻ ↔ H ⁺ + CO ₃ ²⁻	-10.329
CaCO ₃		Ca ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ CaCO ₃ + H ⁺	-7.105
CaHCO ₃ ⁺		Ca ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ CaHCO ₃ ⁺	1.106
CaOH ⁺		Ca ⁺⁺ + H ₂ O ↔ CaOH ⁺ + H ⁺	-12.78
CaSO ₄		Ca ⁺⁺ + SO ₄ ⁻ ↔ CaSO ₄	2.3
FeOH ₂ ⁺		Fe(OH) ₃ + H ⁺ ↔ Fe(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O	6.89
FeOH ₄ ⁻		Fe(OH) ₃ + H ₂ O ↔ Fe(OH) ₄ ⁻ + H ⁺	-9.04
H ₂		H ₂ O + O ₂ ↔ H ₂	-92.38
HCO ₃		CO ₂ + H ₂ O = H ⁺ + HCO ₃ ⁻	-6.352
H ₃ SiO ₄ ⁻		H ₄ SiO ₄ ↔ H ⁺ + H ₃ SiO ₄ ⁻	-9.83
HSO ₄ ⁻		H ⁺ + SO ₄ ⁻ ↔ HSO ₄ ⁻	1.988
KSO ₄ ⁻		K ⁺ + SO ₄ ⁻ ↔ KSO ₄ ⁻	0.85
MgCO ₃		Mg ⁺⁺ + CO ₃ ²⁻ ↔ MgCO ₃	2.98
MgHCO ₃ ⁻		Mg ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ MgHCO ₃ ⁻	1.07
MgOH ⁺		Mg ⁺⁺ + H ₂ O ↔ MgOH ⁺ + H ⁺	-11.4
MgSO ₄		Mg ⁺⁺ + SO ₄ ⁻ ↔ MgSO ₄	2.37
NaCO ₃ ⁻		Na ⁺ + CO ₃ ²⁻ ↔ NaCO ₃ ⁻	1.27
NaHCO ₃		Na ⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ NaHCO ₃	-0.25
NaSO ₄ ⁻		Na ⁺ + SO ₄ ⁻ ↔ NaSO ₄ ⁻	0.7
SrCO ₃		Sr ⁺⁺ + CO ₃ ²⁻ ↔ SrCO ₃	2.81
SrHCO ₃ ⁺		Sr ⁺⁺ + HCO ₃ ⁻ ↔ SrHCO ₃ ⁺	1.18
SrSO ₄		Sr ⁺⁺ + SO ₄ ⁻ ↔ SrSO ₄	2.29

		Log K(T) T=25°C
Réactions d'échanges cationiques		
X_Na	$X_Na + 0.5 Ca^{++} \leftrightarrow Na^+ + X_Ca_{0.5}$	1.439
X_K	$X_K + 0.5 Ca^{++} \leftrightarrow K^+ + X_Ca_{0.5}$	0.548
X_Mg _{0.5}	$X_Mg_{0.5} + 0.5 Ca^{++} \leftrightarrow 0.5 Mg^{++} + X_Ca_{0.5}$	1.349
X_H	$X_H + 0.5 Ca^{++} \leftrightarrow H^+ + X_Ca_{0.5}$	-5.492
Réactions de dissolution/dégazage		
CO ₂ (g)	$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_2$	-1.468
O ₂ (g)	$O_{2(g)} \leftrightarrow O_2$	-2.96

1.2.3 - Composition de la roche

En s'appuyant sur les données dont nous disposons et les réactions intégrées dans le modèle, une méthodologie a été mise au point pour calculer une composition minéralogique probable et cohérente des échantillons. Le but final étant de représenter l'évolution des concentrations de l'eau lors des expériences de lessivage en colonne, la méthodologie exploitera les résultats de ces essais.

Dans un premier temps, les nombres de sites initiaux X_Na₍₀₎, X_K₍₀₎, X_Mg_{0.5 (0)}, X_H₍₀₎ et X_Ca_{0.5 (0)} sont définis selon la résolution du système d'équations énoncé au paragraphe précédent. La masse de Na restante dans la roche détermine la masse d'albite, celle de Mg restante est répartie à 90% sous forme de chlorite et 10% sous forme de dolomite, et la masse restante de K est répartie entre le K-mica (60%) et le K-feldspar (40%).

La masse extractible de Sr définit la masse totale de célestite, forme réactive de cet élément, et la masse de Sr restante dans la roche détermine la masse de strontianite.

Une corrélation entre la quantité de SO₄ extractible et la quantité totale de S dans la roche a été mise en évidence au cours de l'étude (chapitre 3, § 2.2.2). Elle peut être exploitée pour définir, à partir d'une analyse chimique élémentaire, la quantité de gypse dans une roche quelconque du BFL :

$$\text{Masse de gypse (mol)} = (0.0931 \times \text{masse de soufre (mol)} + 0.0012) - \text{masse de célestite (mol)}$$

La masse de célestite étant de l'ordre de 1% de la masse de gypse, on peut approcher la masse de gypse par l'égalité :

$$\text{Masse de gypse (mol)} = 0.0931 \times \text{masse de soufre (mol)} + 0.0012.$$

Cette relation offre des perspectives intéressantes pour déterminer la masse de gypse lorsque aucun essai de lessivage n'a été réalisé. Dans le cas présent, notre but étant de s'affranchir des erreurs d'estimation de la composition minéralogique, cette méthode n'a pas été exploitée. La masse de gypse est posée égale à la masse de SO₄ extractible à laquelle on soustrait la masse présente sous forme de célestite. La masse de S restante dans la roche définit la masse de pyrite.

Les masses d'éléments majeurs restantes dans la roche sont réparties :

- pour Al : à 80% sous forme d'oxy-hydroxyde d'aluminium et à 20% sous forme de gibbsite
- pour C : à 95% sous forme de calcite et à 5% sous forme de sidérite
- pour Si : à 95% sous forme de quartz et à 5% sous forme de calcédoine
- pour Fe : à 85% sous forme de goethite, à 10% sous forme d'oxy-hydroxyde de fer et à 5% sous forme d'hématite.

La kaolinite est un minéral que l'on autorise à précipiter dans le modèle mais qui n'a pas été observé dans la roche. Sa masse initiale est fixée arbitrairement à $2 \cdot 10^{-10}$ mol/kg, ce qui est négligeable vis-à-vis des autres minéraux.

Tableau 4.7. Composition minéralogique calculée de chaque échantillon (mol/kg) dans les essais de lessivage.

	Crassins		Intercalaires mameux									
	Toits de couches minéralisées					Travers-banc						
	TtG2	TtJ1	TtJ2	TtB1	TtB2	TtB3	TbBG1	TbBG2	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3	TbJR
Al(OH) ₃	4.02 10 ⁻¹	3.56 10 ⁻¹	4.14 10 ⁻¹	6.62 10 ⁻¹	7.15 10 ⁻¹	5.27 10 ⁻¹	4.97 10 ⁻¹	4.09 10 ⁻¹	6.91 10 ⁻¹	8.12 10 ⁻¹	5.97 10 ⁻¹	4.68 10 ⁻¹
Albite	8.38 10 ⁻³	1.19 10 ⁻²	2.62 10 ⁻²	3.92 10 ⁻²	3.38 10 ⁻²	1.85 10 ⁻²	3.82 10 ⁻²	1.48 10 ⁻²	2.52 10 ⁻²	6.90 10 ⁻³	3.95 10 ⁻²	2.36 10 ⁻²
Calcédoine	5.10 10 ⁻²	2.34 10 ⁻²	4.29 10 ⁻²	1.77 10 ⁻¹	1.84 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	1.78 10 ⁻¹	1.24 10 ⁻¹	1.49 10 ⁻¹	1.99 10 ⁻¹	1.68 10 ⁻¹	1.94 10 ⁻¹
Calcite	4.11	4.15	3.64	2.57	2.03	2.94	4.22	5.41	2.73	1.90	2.63	3.34
Célestite	2.60 10 ⁻⁵	2.51 10 ⁻⁵	2.70 10 ⁻⁵	7.48 10 ⁻⁵	7.83 10 ⁻⁵	3.79 10 ⁻⁵	8.17 10 ⁻⁵	4.72 10 ⁻⁵	5.71 10 ⁻⁵	8.04 10 ⁻⁵	8.81 10 ⁻⁵	3.34 10 ⁻⁵
Chlorite	4.49 10 ⁻²	3.64 10 ⁻²	5.69 10 ⁻²	1.34 10 ⁻¹	1.28 10 ⁻¹	9.17 10 ⁻²	9.73 10 ⁻²	9.59 10 ⁻²	9.88 10 ⁻²	1.03 10 ⁻¹	1.04 10 ⁻¹	9.55 10 ⁻²
Dolomite	1.87 10 ⁻²	1.51 10 ⁻²	2.37 10 ⁻²	5.59 10 ⁻²	5.34 10 ⁻²	3.82 10 ⁻²	4.05 10 ⁻²	4.00 10 ⁻²	4.12 10 ⁻²	4.29 10 ⁻²	4.34 10 ⁻²	3.98 10 ⁻²
Fe(OH) ₃	4.29 10 ⁻¹	4.66 10 ⁻¹	4.65 10 ⁻¹	2.96 10 ⁻¹	3.44 10 ⁻¹	4.12 10 ⁻¹	1.29 10 ⁻¹	1.58 10 ⁻¹	3.36 10 ⁻¹	3.31 10 ⁻¹	3.13 10 ⁻¹	2.38 10 ⁻¹
Gibbsite	1.01 10 ⁻¹	8.89 10 ⁻²	1.03 10 ⁻¹	1.66 10 ⁻¹	1.79 10 ⁻¹	1.32 10 ⁻¹	1.24 10 ⁻¹	1.02 10 ⁻¹	1.73 10 ⁻¹	2.03 10 ⁻¹	1.49 10 ⁻¹	1.17 10 ⁻¹
Goethite	3.64	3.96	3.95	2.51	2.92	3.50	1.10	1.35	2.85	2.82	2.66	2.02
Gypse	1.59 10 ⁻³	2.31 10 ⁻³	1.35 10 ⁻³	8.53 10 ⁻³	1.54 10 ⁻²	5.08 10 ⁻³	2.55 10 ⁻²	1.39 10 ⁻²	1.46 10 ⁻²	2.39 10 ⁻²	1.66 10 ⁻²	1.54 10 ⁻²
Hématite	1.07 10 ⁻¹	1.16 10 ⁻¹	1.16 10 ⁻¹	7.39 10 ⁻²	8.60 10 ⁻²	1.03 10 ⁻¹	3.23 10 ⁻²	3.96 10 ⁻²	8.39 10 ⁻²	8.28 10 ⁻²	7.83 10 ⁻²	5.94 10 ⁻²
K-mica	1.75 10 ⁻²	1.50 10 ⁻²	3.53 10 ⁻²	1.42 10 ⁻¹	1.36 10 ⁻¹	4.82 10 ⁻²	1.13 10 ⁻¹	6.09 10 ⁻²	1.26 10 ⁻¹	1.76 10 ⁻¹	1.41 10 ⁻¹	1.17 10 ⁻¹
K-feldspar	1.17 10 ⁻²	1.00 10 ⁻²	2.35 10 ⁻²	9.49 10 ⁻²	9.06 10 ⁻²	3.21 10 ⁻²	7.53 10 ⁻²	4.06 10 ⁻²	8.37 10 ⁻²	1.18 10 ⁻¹	9.37 10 ⁻²	7.78 10 ⁻²
Pyrite	5.73 10 ⁻³	6.31 10 ⁻³	6.95 10 ⁻³	7.20 10 ⁻²	7.33 10 ⁻²	2.08 10 ⁻²	1.10 10 ⁻¹	4.91 10 ⁻²	7.05 10 ⁻²	1.22 10 ⁻¹	7.89 10 ⁻²	5.15 10 ⁻²
Quartz	9.68 10 ⁻¹	4.44 10 ⁻¹	8.14 10 ⁻¹	3.37	3.50	2.37	3.37	2.36	2.83	3.77	3.19	3.69
Sidérite	2.16 10 ⁻¹	2.19 10 ⁻¹	1.92 10 ⁻¹	1.35 10 ⁻¹	1.07 10 ⁻¹	1.55 10 ⁻¹	2.22 10 ⁻¹	2.85 10 ⁻¹	1.44 10 ⁻¹	1.00 10 ⁻¹	1.39 10 ⁻¹	1.76 10 ⁻¹
Strontianite	2.66 10 ⁻³	3.51 10 ⁻³	3.00 10 ⁻³	3.18 10 ⁻³	2.83 10 ⁻³	3.44 10 ⁻³	4.77 10 ⁻³	4.98 10 ⁻³	3.25 10 ⁻³	2.72 10 ⁻³	2.94 10 ⁻³	3.56 10 ⁻³
X_Na	3.18 10 ⁻⁴	4.25 10 ⁻³	2.82 10 ⁻³	9.19 10 ⁻³	1.14 10 ⁻²	8.53 10 ⁻⁴	1.02 10 ⁻²	1.31 10 ⁻³	1.03 10 ⁻²	1.25 10 ⁻²	2.40 10 ⁻³	8.62 10 ⁻³
X_K	5.89 10 ⁻⁴	4.54 10 ⁻⁴	6.57 10 ⁻⁴	6.73 10 ⁻⁴	6.71 10 ⁻⁴	3.52 10 ⁻⁴	6.50 10 ⁻⁴	4.76 10 ⁻⁴	9.02 10 ⁻⁴	1.25 10 ⁻³	1.50 10 ⁻³	9.48 10 ⁻⁴
X_Ca0.5	8.57 10 ⁻¹	4.44 10 ⁻¹	4.34 10 ⁻¹	5.85 10 ⁻¹	5.91 10 ⁻¹	5.30 10 ⁻¹	8.08 10 ⁻¹	4.96 10 ⁻¹	7.66 10 ⁻¹	1.04	7.81 10 ⁻¹	5.02 10 ⁻¹
X_Mg0.5	2.33 10 ⁻²	9.76 10 ⁻³	1.23 10 ⁻²	2.32 10 ⁻²	2.83 10 ⁻²	1.47 10 ⁻²	3.81 10 ⁻²	3.96 10 ⁻²	3.50 10 ⁻²	4.93 10 ⁻²	4.98 10 ⁻²	4.28 10 ⁻²
X_H	1.14 10 ⁻¹	5.48 10 ⁻²	7.39 10 ⁻²	6.56 10 ⁻²	2.80 10 ⁻²	6.10 10 ⁻²	6.60 10 ⁻²	2.36 10 ⁻²	4.48 10 ⁻²	5.61 10 ⁻²	4.84 10 ⁻²	4.11 10 ⁻²
M _R	1.98	2.05	1.9	2.08	2.11	1.98	2.17	2.04	2.09	2.02	1.93	2.07

M_R : masse de roche (kg) dans un 1 litre d'eau

La quantité totale de Na dans l'échantillon Tt-G2 était inférieure au seuil de détection de la technique de mesure employée. Une analyse complémentaire au laboratoire du BRGM a permis d'évaluer à 8.70 mol/kg, la quantité de Na dans cet échantillon et, ainsi, de réaliser le calcul de composition.

Les choix de répartition des masses restantes des éléments dans les minéraux ont été effectués de manière à être cohérents avec les résultats de l'étude minéralogique. Ces minéraux étant des formes stables, ayant des vitesses de dissolution négligeables ou ayant tendance à précipiter dans les conditions expérimentales, ces choix n'ont pas d'influence sur les résultats des simulations.

Les assemblages minéralogiques calculés pour les 12 échantillons du BFL utilisés pour les expériences de lessivage en colonne (tableau 4.7) montrent une forte dominance de la calcite, du quartz et de la goethite, les 3 minéraux majeurs observés. De la même façon, les minéraux qui n'ont pas été repérés en diffraction X se trouvent en quantité inférieure aux autres minéraux. Les compositions minéralogiques calculées sont cohérentes avec les données de l'étude minéralogique.

1.2.4 - Modélisation des essais en réacteurs fermés

• Présentation des modèles

La simulation des essais en réacteurs fermés a pour objet d'effectuer une première validation des choix concernant les réactions prises en compte dans le modèle et des constantes de cinétique apparente qui leur sont associées : ces choix permettent-ils de reproduire les concentrations des éléments majeurs dans l'eau observées au terme des expériences?

Cependant, une limite apparaît lors de la construction de ce simulateur des essais en réacteurs fermés : la méthodologie mise au point pour calculer la composition minéralogique de la roche exploite les résultats des expériences de lessivage en colonne. Or la masse de SO_4 extractible calculée à partir de ces essais est insuffisante pour expliquer les concentrations observées dans l'eau de 4 des 9 échantillons d'intercalaire marneux : TtB1, TtB3, TbBG2 et TbJR. Cette observation nous amène à supposer qu'une différence de composition entre la fraction fine et la fraction plus grossière existe : dans certains cas, les néo-cristaux de gypse se seraient partiellement détachés de la surface des fractures de la roche lors du broyage et se retrouveraient préférentiellement dans la fraction fine. De la même façon, la répartition des sites d'échanges cationiques serait inégale selon que l'on considère la fraction résiduelle du broyage, les fines, ou les fractions plus grossières.

Le but de cette simulation étant de vérifier que les réactions évoquées précédemment permettent d'expliquer les concentrations observées dans l'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés, seuls les échantillons TtB2, TbBG1, TbGJ1, TbGJ2 et TbGJ3 sont modélisés. Une composition minéralogique des fractions fines est calculée selon la méthode décrite au paragraphe 1.2.3, à la différence près que les calculs de $X_{\text{Na}}^{(0)}$, $X_{\text{K}}^{(0)}$, $X_{\text{Mg}0.5}^{(0)}$, $X_{\text{H}}^{(0)}$ et $X_{\text{Ca}0.5}^{(0)}$ exploitent les résultats des essais en réacteurs fermés (Annexe IV.1), c'est-à-dire s'appuient sur les concentrations de l'eau au terme de ces essais pour résoudre le système d'équations.

Afin de calculer l'évolution des pressions partielles de gaz, il est nécessaire de connaître le volume d'air disponible dans les flacons. Un espace d'environ 5 mm de haut est ménagé au sommet des flacons de diamètre égal à 5.5 cm. Ceci correspond à un volume de gaz de $\pi \times (5.5 \cdot 10^{-2} / 2)^2 = 1.188 \cdot 10^{-2}$ l pour un volume d'eau de 0.285 l, soit $4.17 \cdot 10^{-2}$ l de gaz par volume d'eau unitaire (l).

Pour calculer la vitesse totale des réactions (équation (4.1)), trois facteurs doivent être définis (cf. chap. 2) :

- le facteur de forme global : F_g ,
- le coefficient "a" du minéral considéré: a_{AnB}
- et la constante de cinétique apparente : k_{pcp}

$$v_t = F_g \times m(t) \times a_{\text{AnB}} \times k_{\text{pcp}} \times [(A^+)^n (B^n) - K(T) \times (A_n B)] \quad (4.1)$$

Le facteur de forme global F_g est introduit dans le but de traduire l'influence de la surface spécifique de la roche sur la vitesse globale des réactions. Les expériences en réacteurs fermés ont toutes été réalisées sur des échantillons de granulométrie identique. On peut donc considérer que la surface spécifique, et donc le facteur de forme, sont approximativement identiques pour cette série d'essais. La valeur de F_g est fixée à 1 pour ces essais.

Par défaut les coefficients "a" sont considérés égaux à 1. Les constantes de cinétique apparentes k_{pcp} sont alors ajustées par essais/erreurs pour chaque réaction (tableau 4.8).

Tableau 4.8. Constantes apparentes de cinétique k_{pcp}

	k_{pcp}		k_{pcp}		k_{pcp}
Al(OH) ₃	$8.30 \cdot 10^{-4}$	Gibbsite	23.7	Quartz	$1.89 \cdot 10^{-6}$
Albite	$1.76 \cdot 10^{+3}$	Goethite	$3.02 \cdot 10^{-10}$	Sidérine	$9.13 \cdot 10^{-6}$
Calcédoine	$1.90 \cdot 10^{-4}$	Gypse	$9.63 \cdot 10^{-2}$	Strontianite	$9.25 \cdot 10^{-8}$
Calcite	$1.05 \cdot 10^{-4}$	Hématite	$5.13 \cdot 10^{-4}$	X_Na	$8.55 \cdot 10^{-3}$
Célestite	2.81	K-mica	$3.08 \cdot 10^{-3}$	X_K	0.44
Chlorite	$3.90 \cdot 10^{+7}$	K-feldspar	$7.39 \cdot 10^{+6}$	X_Mg0.5	$3.93 \cdot 10^{-2}$
Dolomite	$6.55 \cdot 10^{-3}$	Kaolinite	$8.00 \cdot 10^{+31}$	X_H	30.4
Fe(OH) ₃	$8.67 \cdot 10^{-6}$	Pyrite	$1.64 \cdot 10^{-203}$		

Pour que le modèle représente avec une précision de $\pm 10\%$ les concentrations observées, les valeurs du coefficient "a" sont ensuite ajustées pour certaines réactions. Ces variations du coefficient "a" ne sont nécessaires que pour les réactions qui n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique mais qui en sont proches. Elles traduisent les différences d'accessibilité d'un minéral dans chaque échantillon de roche (tableau 4.9).

Tableau 4.9. Variations du coefficient "a" selon les échantillons

	TtB2	TbBG1	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3
Calcédoine	1.2	0.34	0.83	0.75	1
Calcite	0.082	1	0.12	0.2	0.11
Célestite	1	1.86	1	1	0.35
Fe(OH) ₃	0.9	3.30	0.79	0.8	0.9

• Résultats

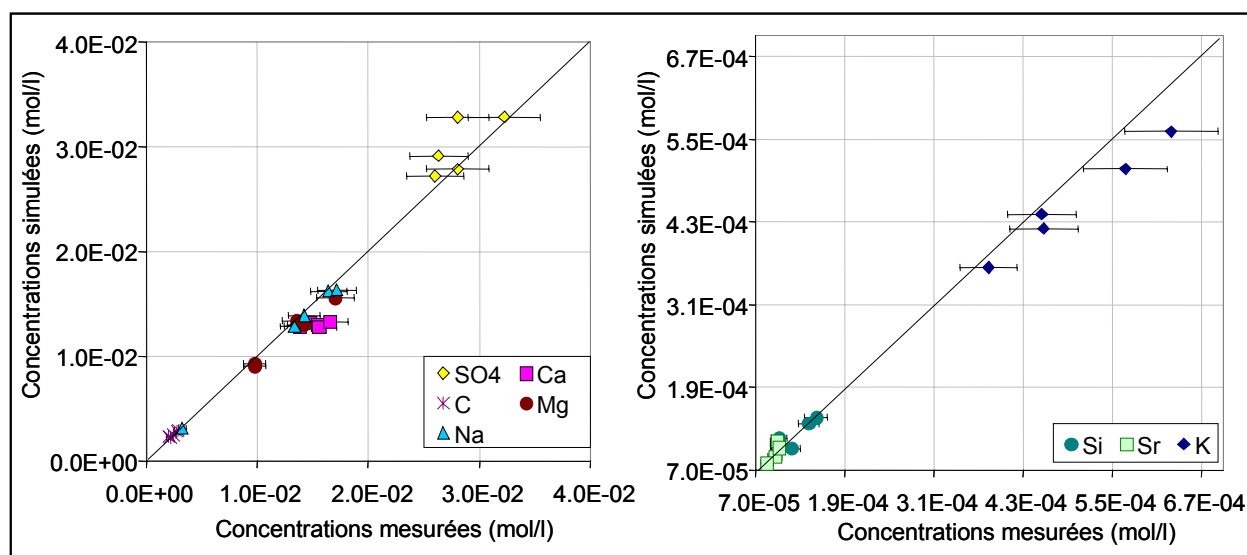


Figure 4.1. Corrélations entre les concentrations simulées et calculées

Le modèle ainsi construit permet de reproduire le pH avec une précision de ± 0.1 unité pH et les concentrations en SO₄, Fe, HCO₃, Mg, Si, Na, K et Sr observées dans les expériences en réacteurs fermés avec une précision de $\pm 10\%$ (tableau 4.10). Les concentrations en Al simulées sont de l'ordre de 10^{-8} mol/l, donc, tout comme les concentrations mesurées, inférieures à la limite de détection de la méthode d'analyse. La figure 4.1 illustre la

corrélation entre les résultats analytiques et ceux de la simulation. En tenant compte de la marge d'erreur des analyses de laboratoire, les points correspondant au SO_4 , Fe, HCO_3 , Mg, Si, Na, K et Sr se situent aux environs immédiats de la première bissectrice, ce qui traduit l'égalité des concentrations mesurées et simulées.

Tableau 4.10. Concentrations mesurées et simulées dans l'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés

		TtB2	TbBG1	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3
pH	mesuré	7.65	7.51	7.53	7.49	7.48
	simulé	7.61	7.53	7.52	7.53	7.51
SO_4 (mol/l)	mesuré	$2.81 \cdot 10^{-2}$	$3.23 \cdot 10^{-2}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-2}$	$2.63 \cdot 10^{-2}$
	simulé	$2.79 \cdot 10^{-2}$	$3.29 \cdot 10^{-2}$	$2.72 \cdot 10^{-2}$	$3.28 \cdot 10^{-2}$	$2.92 \cdot 10^{-2}$
Fe (mol/l)	mesuré	$1.97 \cdot 10^{-6}$	$2.15 \cdot 10^{-6}$	$2.51 \cdot 10^{-6}$	$2.15 \cdot 10^{-6}$	$2.33 \cdot 10^{-6}$
	simulé	$1.87 \cdot 10^{-6}$	$2.24 \cdot 10^{-6}$	$2.45 \cdot 10^{-6}$	$2.12 \cdot 10^{-6}$	$2.30 \cdot 10^{-6}$
Ca (mol/l)	mesuré	$1.48 \cdot 10^{-2}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-2}$	$1.66 \cdot 10^{-2}$
	simulé	$1.32 \cdot 10^{-2}$	$1.29 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$
HCO_3 (mol/l)	mesuré	$2.92 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$
	simulé	$2.91 \cdot 10^{-3}$	$2.84 \cdot 10^{-3}$	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$
Mg (mol/l)	mesuré	$9.79 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$9.79 \cdot 10^{-3}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.70 \cdot 10^{-2}$
	simulé	$9.31 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$9.03 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-2}$
Si (mol/l)	mesuré	$1.51 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$
	simulé	$1.46 \cdot 10^{-4}$	$1.17 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$1.38 \cdot 10^{-4}$
Al (mol/l)	mesuré	$< 2.22 \cdot 10^{-6}$	$< 2.22 \cdot 10^{-6}$	$< 2.22 \cdot 10^{-6}$	$< 2.22 \cdot 10^{-6}$	$< 2.22 \cdot 10^{-6}$
	simulé	$5.01 \cdot 10^{-8}$	$5.23 \cdot 10^{-8}$	$5.88 \cdot 10^{-8}$	$5.86 \cdot 10^{-8}$	$4.17 \cdot 10^{-8}$
Na (mol/l)	mesuré	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-2}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$1.72 \cdot 10^{-2}$	$3.28 \cdot 10^{-3}$
	simulé	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$1.63 \cdot 10^{-2}$	$3.12 \cdot 10^{-3}$
K (mol/l)	mesuré	$3.84 \cdot 10^{-4}$	$4.55 \cdot 10^{-4}$	$4.58 \cdot 10^{-4}$	$5.68 \cdot 10^{-4}$	$6.29 \cdot 10^{-4}$
	simulé	$3.64 \cdot 10^{-4}$	$4.41 \cdot 10^{-4}$	$4.20 \cdot 10^{-4}$	$5.06 \cdot 10^{-4}$	$5.61 \cdot 10^{-4}$
Sr (mol/l)	mesuré	$9.99 \cdot 10^{-5}$	$9.90 \cdot 10^{-5}$	$9.60 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$8.53 \cdot 10^{-5}$
	simulé	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$8.96 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	$8.01 \cdot 10^{-5}$
P_{O_2}	simulée	14.47%	14.44%	14.47%	14.44%	14.47%
P_{CO_2}	simulée	0.28%	0.32%	0.28%	0.26%	0.30%

Les points du Ca sont un peu plus distants de cette droite. En effet, les concentrations en Ca sont parfois sous-estimées. La différence entre les valeurs mesurées et simulées représente au maximum 33% de la valeur mesurée. La diminution de la cinétique de précipitation de la calcite ne permet pas d'abaisser cette différence. Il se peut qu'elle soit liée aux méthodes analytiques : le calcul des balances ioniques réalisé avec PHREEQC montre un excédent de cations pour certains échantillons (tableau 4.11). Le laboratoire qui a effectué les analyses chimiques de l'eau a également signalé cet excédent cationique en émettant l'hypothèse d'une redissolution de Ca lors de la fixation en milieu acide du prélèvement. Cette différence reste néanmoins raisonnable, et l'ordre de grandeur des concentrations est bien reproduit pour l'ensemble des espèces chimiques considérées.

Tableau 4.11. Balances ioniques calculées sur les prélèvements d'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés.

	TtB2	TbBG1	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3
$(\sum \text{Cations} - \sum \text{Anions}) =$ Balance ionique (mol/l)	4.194E-03	3.390E-03	6.240E-03	5.775E-03	1.057E-02
$\frac{(\sum \text{Cations} - \sum \text{Anions})}{(\sum \text{Cations} + \sum \text{Anions})} \times 100$	$\cong 5$	$\cong 3.6$	$\cong 7.3$	$\cong 5.4$	$\cong 12.2$

Les essais se faisant avec un volume d'air fixe, les pressions partielles P_{O_2} et P_{CO_2} évoluent au cours du temps. La simulation du terme final de l'essai indique une nette diminution de P_{O_2} . Ceci peut s'expliquer par le très faible volume d'air ménagé dans les flacons (hauteur d'air de 5 mm) : il équivaut à 0.042 l de gaz par volume d'eau unitaire. Ainsi, même si la diffusion de l' O_2 dans l'eau est lente, elle est suffisante pour qu'elle se traduise par une diminution de la P_{O_2} . Dans l'expérience en réacteur fermé où les P_{O_2} et P_{CO_2} ont été mesurées en continu dans le volume d'air ménagé au sommet de la colonne, aucune diminution significative de la P_{O_2} n'a été

observée (cf. Chap. 3, § 2.1.4). En effet, le volume d'air (qui correspond à une hauteur de 8 cm) représente, dans ce cas, 0.338 l de gaz par volume d'eau unitaire. Si les mêmes simulations sont effectuées avec ce volume de gaz, on obtient, au terme de l'expérience, une P_{O_2} de 20.91% et une P_{CO_2} de 0.33% (initialement P_{O_2} = 21%) . Les résultats des simulations sont donc en accord avec les données expérimentales.

1.2.5 - Conclusion

La méthodologie adoptée pour modéliser les essais en réacteurs fermés apparaît efficace pour représenter la composition chimique de l'eau. Si le couplage de ce modèle chimique à un modèle de transport permet de simuler l'évolution chimique de l'eau lors des expériences de lessivage en colonne, il constituera une base pour la modélisation de l'évolution chimique de l'eau pendant et après l'ennoyage des réservoirs miniers du BFL.

2 - COUPLAGE CHIMIE-TRANSPORT

2.1 - Transport d'un traceur : données expérimentales

Les courbes d'élution des essais de traçage sont présentées brièvement sur la figure 4.2.

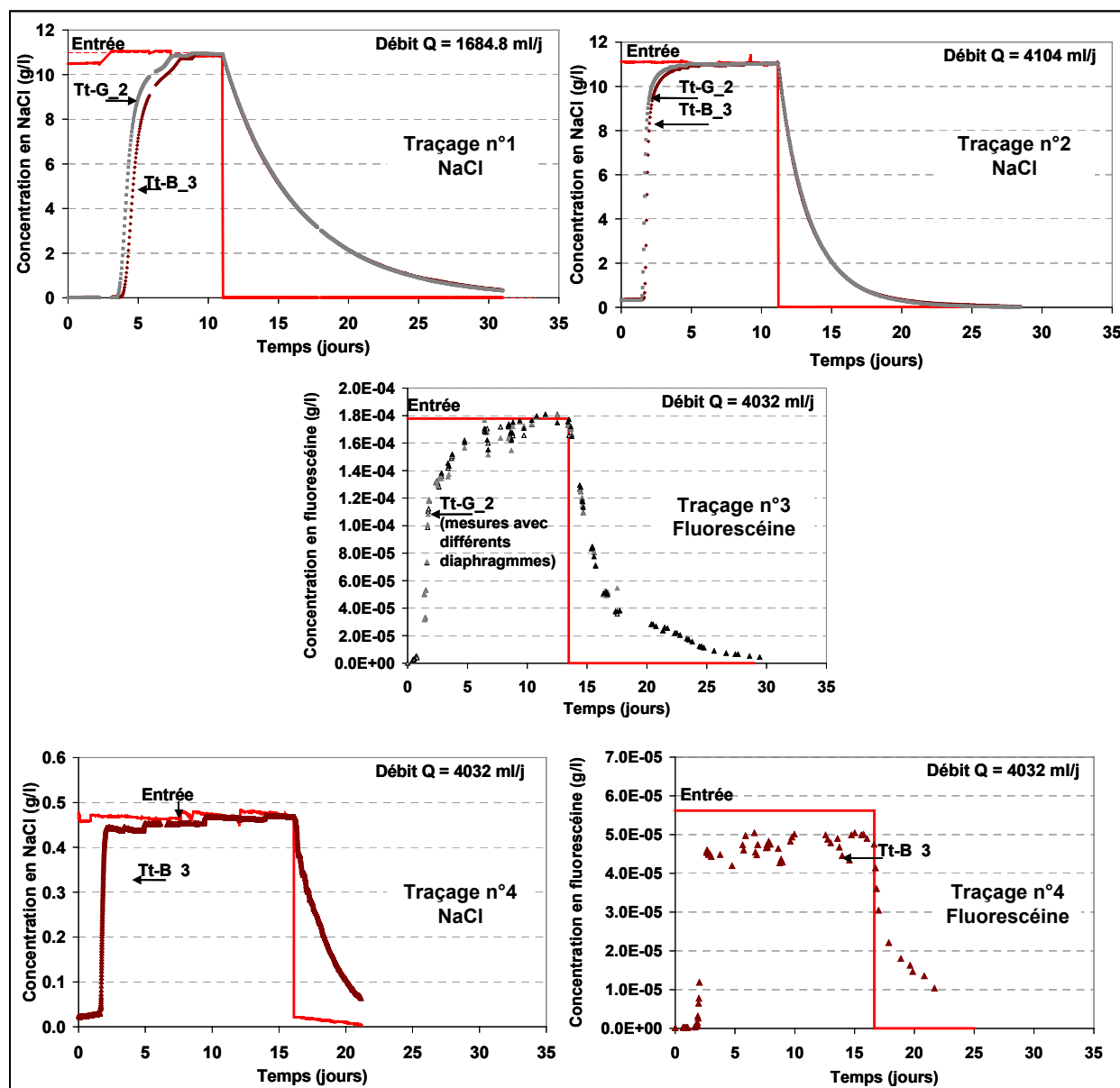


Figure 4.2. Courbes d'élution des essais de traçage dans les colonnes contenant les échantillons Tt-B_3 et Tt-G_2

2.1.1 - Remarques générales sur les courbes d'élution

- Injection du traceur

Dans le traçage n°4, où la concentration de NaCl est très faible, la conductivité de la solution contenue dans le bidon d'entrée a naturellement tendance à baisser. C'est le même mécanisme de rééquilibrage avec le CO₂ atmosphérique que pour l'eau du Dogger pure (cf. chap. 3, § 2.2). Chaque renouvellement de la solution de traçage se traduit par une discontinuité de la courbe de conductivité et, du fait de la linéarité imposée entre celle-ci et la concentration en NaCl, d'une discontinuité des concentrations en entrée et en sortie du système.

Par ailleurs, le renouvellement de la solution de traçage avec NaCl ne permet pas de maintenir tout au long de l'expérience des concentrations absolument identiques en entrée du dispositif. Aussi, on remarque une variation du signal d'entrée plus ou moins importante selon les expériences et les concentrations choisies : l'ajustement est d'autant plus délicat que la concentration est faible. Ces instabilités du signal d'entrée se répercutent sur les conductivités électriques mesurées dans la colonne (expériences n°1 et n°4) et donc sur les concentrations correspondantes.

Les deux premiers traçages ont été réalisés simultanément sur deux colonnes différentes. A chaque fois, un décalage apparaît lors de l'injection du traceur : les concentrations en NaCl augmentent plus vite dans la colonne contenant Tt-G_2. Ce décalage ne peut s'expliquer uniquement par la différence de volume d'eau dans chaque colonne (tableau 4.12). Différentes hypothèses peuvent être émises :

- effet de la granulométrie (la répartition granulométrique n'est pas identique dans les deux colonnes),
- influence de la minéralogie de l'échantillon : l'échantillon TtB3, intercalaire marneux, est beaucoup plus riche en minéraux argileux que TtG2. Si des échanges cationiques ont lieu à la surface des argiles, alors une quantité plus importante de NaCl sera fixée dans le cas de TtB3 que pour TtG2.

Tableau 4.12. Effet de la différence de volume d'eau entre les colonnes sur l'écart observé expérimentalement (Chargueron, 2003)

N° de l'expérience	Echantillon	t (s) pour C = 8 g/l	Δt (s)	V_{eau} (m ³)	ΔV (m ³)	Q (ml/j)	$\Delta t_{\text{calculé}}$ (s)	$\Delta t - \Delta t_{\text{calculé}}$ (h)
1	TtB3	453600	50112	0.008435	0.00039	1684.8	20000	8.4
	TtG2	403488		0.008044				
2	TtB3	171936	16416	0.008435	0.00039	4104	8211	2.3
	TtG2	155520		0.008044				

Les concentrations en sortie du dispositif augmentent significativement 2 à 4 jours après le début de l'injection du traceur, selon le débit utilisé. Cela correspond à un volume injecté de 6.7 à 8 l et donc à un renouvellement de 79 % à 95 % de l'eau de la colonne.

• Injection d'eau du Dogger

La baisse de concentration des différents traceurs s'amorce seulement 15 à 20 minutes après le début de l'injection d'eau du Dogger. Dans cette phase, la courbe d'élution ne correspond pas aux courbes typiques des modèles théoriques utilisant la résolution de l'équation de convection-diffusion mais semble plutôt s'apparenter à la décroissance de la concentration dans un modèle de type mélangeur parfait (fig. 4.3 et 4.4).

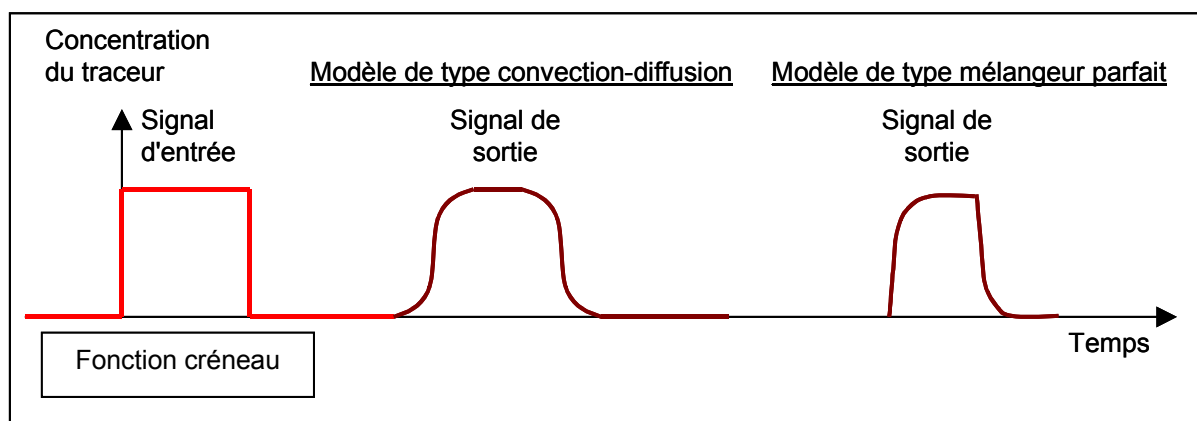


Figure 4.3. Réponse d'un système à une injection créneau d'un traceur

La différence de densité entre le traceur saturant la colonne et l'eau injectée ne peut justifier la réponse immédiate du système à l'injection d'eau du Dogger : en 20 minutes, seuls 57 ml sont injectés dans la colonne (pour un débit de 2.85 ml/min), soit 0.71% du volume d'eau contenu dans la colonne. Ce phénomène est observé quelle que soit la concentration du traceur, et quelle que soit sa nature : NaCl ou fluorescéine. Des cheminements préférentiels existent probablement.

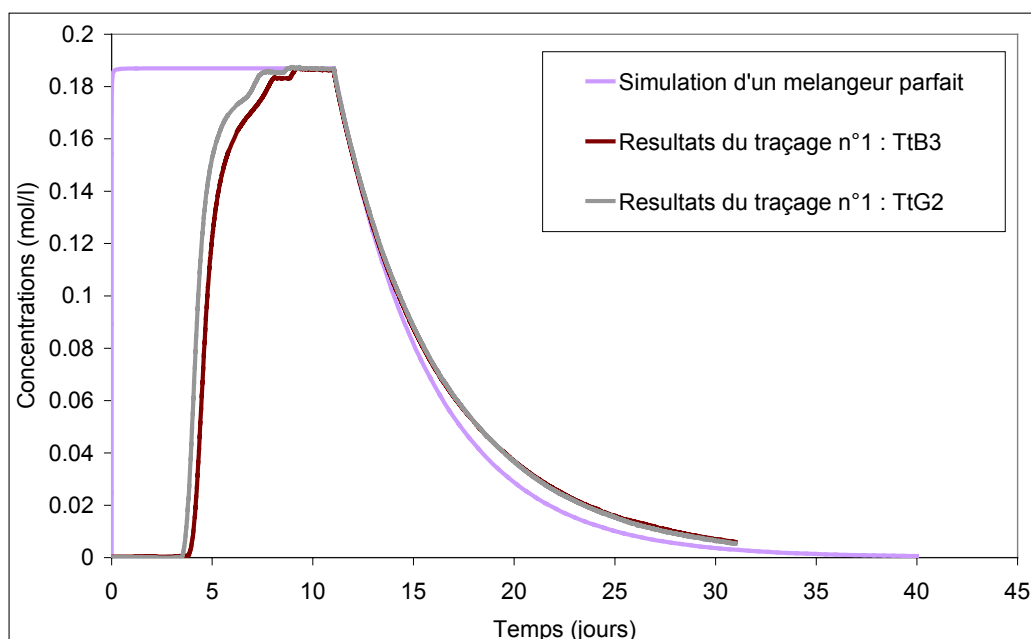


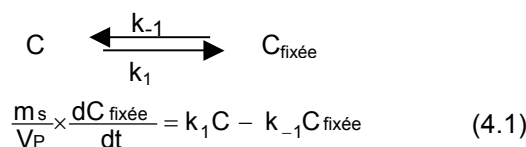
Figure 4.4. Simulation de l'injection d'une solution de NaCl dans un mélangeur parfait et comparaison avec les résultats du traçage n°1

2.1.2 - Le NaCl et la fluorescéine

La mise en contact d'une solution de NaCl avec la roche réalisée lors du traçage n°5 a montré que le NaCl réagissait avec les intercalaires marneux de la formation ferrière de Lorraine (cf. chap. 3, § 2.1.3). Le NaCl n'est donc pas un traceur adéquat dans notre contexte.

Les essais réalisés avec la fluorescéine fournissent des courbes d'élution particulières : lors de la phase d'injection du traceur, la concentration augmente tout d'abord très vite, puis de plus en plus lentement. Lors du traçage n°4, la concentration en NaCl de la colonne est identique à celle de la solution de traçage lorsqu'on injecte l'eau du Dogger. Pourtant, la concentration en fluorescéine au sommet de la colonne est inférieure à celle de la solution de traçage. Ceci pourrait traduire un phénomène d'adsorption du "traceur". En effet, la fluorescéine s'adsorbe facilement sur la matière organique. De nombreuses algues s'étant développées tout au long des expériences précédentes et tapissant localement les parois des colonnes, il est probable que la fluorescéine se fixe sur ces algues. Ce développement algaire est favorisé dans certaines colonnes par les fortes concentrations en nitrate.

Si cette réaction d'adsorption a une cinétique d'ordre 1, l'équation (4.1) est vérifiée :



Alors, dans un graphe C/C_0 en fonction du rapport Volume élué / Volume de pore (i.e. : $t/t_{0.5}$) les courbes obtenues par les traçages n°3 et n°4 devraient se superposer (fig. 4.5). Compte tenu des imprécisions dues aux mesures, on peut considérer que cette superposition est effective et que l'adsorption de la fluorescéine peut être modélisée par une cinétique d'ordre 1.

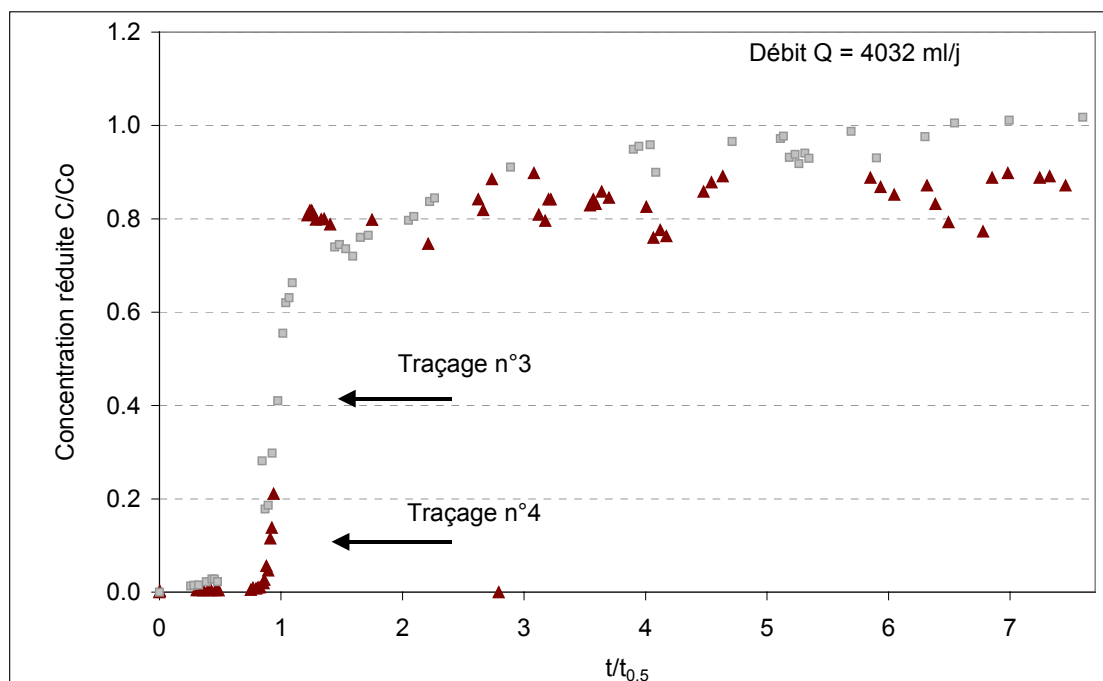


Figure 4.5. Comparaison des traçages n°3 et n°4

2.1.3 - Conclusion

Les solutions de NaCl et de fluorescéine ne doivent pas être considérées comme des traceurs pour le milieu que nous étudions. Le transport et la chimie ne peuvent donc pas être dissociés. Le tritium pourrait convenir à cette étude. Pour des raisons de temps, de moyens, de matériel et de sécurité, aucun essai de traçage de ce type n'a été effectué.

Ces traçages montrent néanmoins que la décroissance de la concentration en NaCl dans la colonne est assimilable à celle simulée par un seul mélangeur parfait (fig. 4.4).

2.2 - Simulation des expériences en colonne

Le modèle chimique construit précédemment est couplé à un mélangeur parfait afin de vérifier que l'approche retenue permet de simuler l'évolution des concentrations en sortie des colonnes de lessivage pour les 12 échantillons employés dans les expériences. En choisissant de n'utiliser qu'un seul mélangeur, aucun phénomène de dispersion ou de diffusion n'est pris en compte. Seul un déplacement de fluide est modélisé. Par abus de langage le terme transport sera néanmoins utilisé par la suite.

2.2.1 - Données

Le débit d'alimentation Q_e du système est nul jusqu'au moment de l'ouverture du système où il est fixé à 200 ml/j. La concentration d'entrée C_e est constante et égale à la concentration moyenne de l'eau du Dogger. La simulation est effectuée sur une durée de 365 jours.

Les échanges gazeux avec l'air du laboratoire étant possibles dans les colonnes (couvercle percé d'un reniflard), les pressions partielles P_{O_2} et P_{CO_2} sont constantes et respectivement égales à 21% et 0.3%, valeurs mesurées dans le laboratoire lors de l'expérience de suivi de la composition des gaz.

La composition des échantillons est celle calculée dans le cadre de la construction du modèle chimique (§ 1.2.3).

Dans ces expériences les échantillons ont une granulométrie moyenne de 29 mm, supérieure à celle des essais

en réacteurs fermés. Par conséquent, la surface spécifique développée par la roche est plus faible dans les expériences de lessivage en colonne que dans les essais en réacteur fermé. Le facteur de forme est ajusté par essais/erreurs et vaut $F_g = 0.26$.

Les valeurs des coefficients "a" sont ajustées par essais/erreurs pour chaque échantillon (tableau 4.13). Cet ajustement ne concerne que la calcédoine, la calcite, la célestite, l'oxy-hydroxyde de fer et le gypse. Pour les autres réactions, la vitesse totale v_t est soit très élevée, l'équilibre est atteint en 1 à 5 jours (e.g. : *réactions d'échanges cationiques*), soit très lente (e.g. : *dissolution-précipitation de l'albite, du K-feldspar, de la pyrite, ...*). Par conséquent, des variations du coefficient "a" de plusieurs ordres de grandeur pour ces réactions ne modifient pas le résultat des simulations.

En ce qui concerne la calcite, le coefficient "a" ne diffère de sa valeur par défaut, 1, que pour les échantillons de crassins. Dans le cas des essais en réacteurs fermés, la précipitation de la calcite a une influence notable sur la concentration en HCO_3 . Les variations du coefficient " a_{calcite} " sont nécessaires pour reproduire cette concentration. Dans le cas des expériences en colonnes, le système est en équilibre avec l'atmosphère et ce sont donc les échanges gazeux qui contrôlent principalement la concentration de l'eau en HCO_3 . Lorsque la dissolution de gypse est importante, conduisant à de fortes concentrations en SO_4 , la cinétique de précipitation de la calcite n'a pas d'influence significative sur les concentrations en Ca. Pour les échantillons d'intercalaires marneux, les variations du facteur "a" de la calcite n'ont pas d'influence sur les concentrations en HCO_3 ou en Ca. A l'inverse, pour les échantillons de crassins, les concentrations en Ca de l'eau sont faibles et même inférieures à celles de l'eau du Dogger. La cinétique de précipitation de la calcite contrôle, dans ce cas, la concentration de l'eau en Ca.

Contrairement aux modèles des essais en réacteurs fermés, le coefficient "a" de la réaction de dissolution/précipitation du gypse est différent de 1 et varie selon les échantillons. La modélisation des essais en réacteurs fermés ne s'intéresse qu'à reproduire les concentrations de l'eau après 90 jours de contact avec la roche, lorsque l'équilibre avec le gypse est systématiquement atteint ($\text{IS} \approx 0$). L'équilibre étant atteint, des petites variations de cette cinétique ($0.1 < a < 2$) n'ont qu'une influence modérée sur les concentrations de l'eau en SO_4 et en Ca. Dans le cas des essais en colonne, l'équilibre avec le gypse n'est pas atteint à l'ouverture du système. La vitesse totale de la réaction aura donc une plus grande influence sur les concentrations de l'eau lors de l'ouverture du système.

Tableau 4.13. Variations du coefficient "a" selon les échantillons

			Calcédoine	Calcite	Célestite	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Gypse
Toits	Crassins	TtG2	2	2.87	0.17	1.51	0.33
		TtJ1	2.68	1	0.85	1	0.51
		TtJ2	3.18	4.22	0.38		0.37
	Intercalaires marneux	TtB1	0.7	1	1.69	3.3	0.97
		TtB2	0.42		0.4		0.53
		TtB3	1.05		0.7		0.51
		TbBG1	0.34		1.86	1	1.85
		TbBG2	0.32		0.55		0.68
		TbGJ1	0.42		0.92		1.25
		TbGJ2	0.32		1.89		3.3
		TbGJ3	0.009		0.39		0.8
		TbJR	0.00725		2.22		0.9

2.2.2 - Résultats

L'évolution du pH et des concentrations en SO_4 , Ca, Mg, Na, K, Sr, HCO_3 , Si, Al et Fe ont été simulés pour les 12 échantillons du BFL (Annexe IV.2). Les résultats obtenus pour l'Al et le Fe ne peuvent être comparés à aucune donnée puisque l'Al est en concentration inférieure au seuil minimal de détection et que le Fe, en concentration égale ou inférieure au seuil minimal de détection, n'a pas été systématiquement analysé.

Le pH simulé varie entre 7.7 et 8.2 ce qui reproduit correctement les pH mesurés.

Pour tous les échantillons, le modèle mis au point permet de reproduire l'évolution de la concentration en SO_4 avec une précision de $\pm 10 \%$ (l'erreur relative sur les analyses étant de $\pm 5 \%$). Une légère sous-estimation ($\pm 20\%$) apparaît vers la fin du lessivage et peut-être due à une sous-estimation de la masse de SO_4 extractible.

Les concentrations en Ca sont moins bien représentées. En début d'expérience, et concernant les intercalaires marneux, elles sont souvent sous-estimées pour les échantillons fortement concentrés (TbBG1, TbGJ2 et TbGJ3) puis sur-estimées après une centaine de jours de lessivage. L'erreur sur les fortes concentrations peut être liée à une erreur d'analyse, puisque, comme pour les expériences en réacteurs fermés, les balances ioniques de ces échantillons d'eau montrent un excès de cations. Les concentrations en fin d'expérience sont bien reproduites pour l'ensemble des échantillons d'intercalaires marneux. A l'inverse, les simulations pour les échantillons de crassin sur-estiment d'environ 20% les concentrations en Ca en fin de lessivage. Les concentrations observées en fin d'expériences sont inférieures à la concentration moyenne de l'eau du Dogger. Or, comme l'indique le suivi de la conductivité électrique, la composition de l'eau du Dogger évolue lors de son stockage dans le réservoir d'alimentation. Les analyses effectuées dans les 2 jours qui suivent le remplissage du réservoir indiquent une concentration en Ca de $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ($\pm 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$). Plus ces analyses sont effectuées longtemps après le remplissage du réservoir, plus la concentration en Ca s'abaisse. Ainsi, deux prélèvements effectués 15 jours après le remplissage montrent une concentration en Ca de $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, et l'analyse d'un prélèvement effectué 30 jours après la recharge du réservoir indique une concentration en Ca de $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. N'ayant pas de suivi en continu de la concentration du Ca dans le réservoir d'alimentation, c'est une concentration moyenne et constante, égale à $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ que le modèle prend en compte. Aussi, si cette approximation n'a pas d'influence significative sur les résultats des simulations pour des concentrations en Ca de l'ordre de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, elle peut néanmoins expliquer la sur-estimation de ces concentrations lorsqu'elles sont inférieures à $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Les évolutions des concentrations mesurées en Mg sont bien reproduites. Cependant, comme pour le Ca, les concentrations en Mg sont souvent sous-estimées de 20% pour les échantillons fortement concentrés (TbBG1, TbGJ2 et TbGJ3). En effet, le Mg étant mis en solution par un échange cationique avec le Ca, si la concentration en Ca n'est pas assez élevée, le modèle ne peut représenter des concentrations élevées en Mg. Tout comme pour le Ca, les valeurs mesurées au terme de l'essai sont sous-estimées d'environ 20 à 30% par le modèle, en ce qui concerne les échantillons d'intercalaires marneux.

Les concentrations mesurées en Na et en K sont reproduites avec une précision respectivement de $\pm 10 \%$ et de $\pm 15 \%$ durant toute la durée des expériences et pour tous les échantillons. Seule la simulation concernant l'échantillon de crassin Tt-J1 représente les concentrations en K avec une précision de $\pm 20 \%$.

Les concentrations en Sr sont représentées avec une précision de $\pm 15 \%$ pour 8 des 12 échantillons mais sont sur ou sous-estimées pour les 4 autres.

La gamme de concentrations en HCO_3 simulées s'étend de $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ à $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Elle ne permet pas de représenter les concentrations en HCO_3 supérieures à $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (e.g. : *échantillon de travers-banc Tb-JR*). Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le modèle la pression partielle en CO_2 est posée constante et égale à 0.3%. Les pressions partielles ne sont probablement pas constantes dans le laboratoire. Il est également possible que le volume d'air de la colonne ne s'équilibre pas de manière instantanée avec le milieu extérieur.

2.2.3 - Conclusion

D'une manière générale, le modèle construit et la méthodologie adoptée nous permettent de reproduire toute la gamme de pH et l'évolution des concentrations de l'eau en SO_4 , Ca, Mg, Na, K, Sr, B et Si observées dans les expériences. Ils donnent également un ordre de grandeur de la concentration en HCO_3 . Le lessivage de roches du BFL par de l'eau du Dogger peut donc bien se modéliser par une approche couplée chimie-transport utilisant un mélangeur parfait pour représenter le système.

3 - CONCLUSIONS

3.1 - Origine de la minéralisation de l'eau dans la mine : un scénario possible

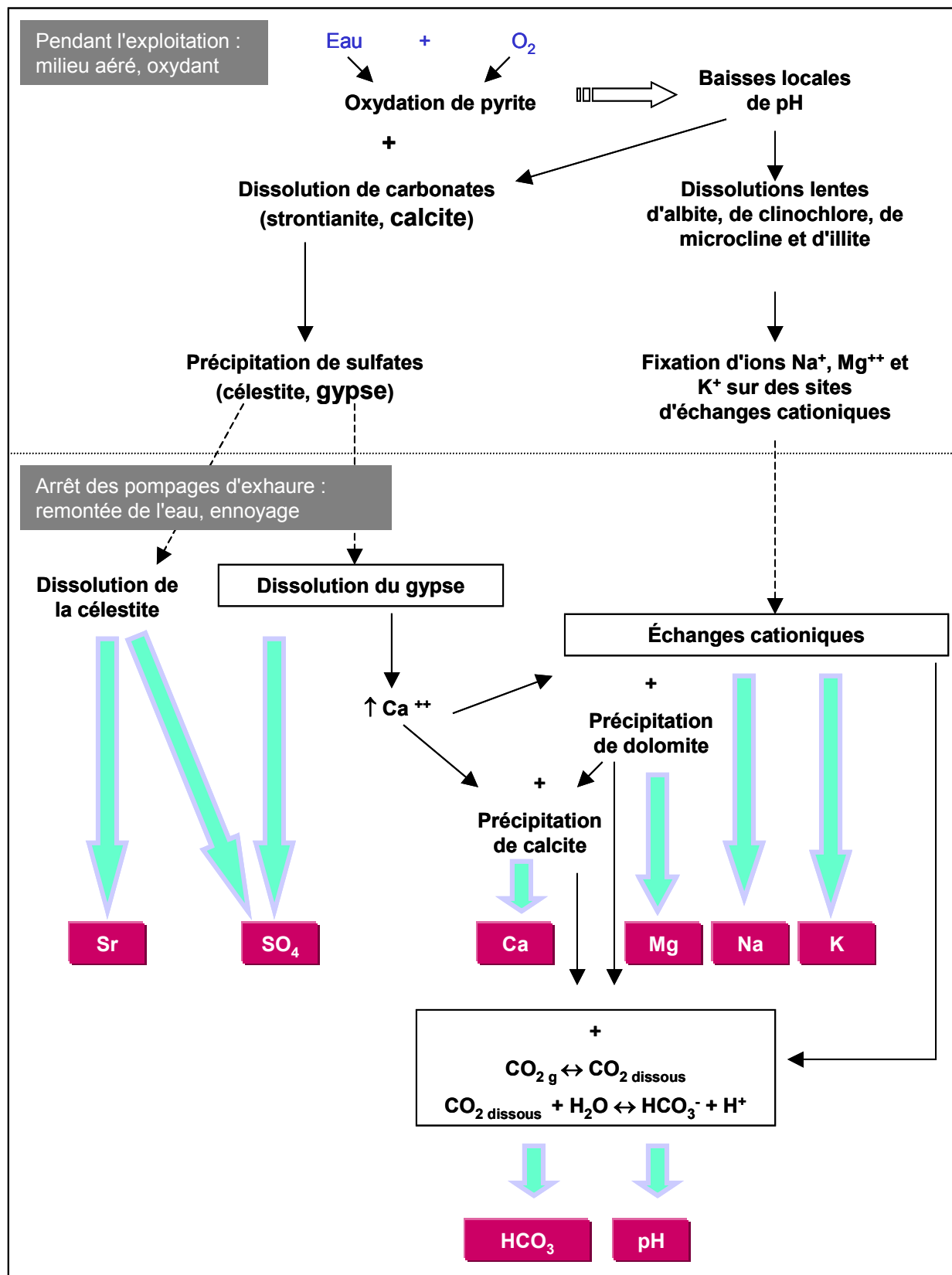


Figure 4.6. Un scénario possible des réactions chimiques à l'origine de l'évolution de la qualité de l'eau lors de l'abandon des mines de fer de Lorraine

En exploitant les données bibliographiques et expérimentales disponibles, un modèle chimique cinétique a été construit. Seul, il permet de reproduire les concentrations observées à l'issue des essais en réacteurs fermés. Intégré dans un modèle de mélangeur parfait, il permet de simuler toute la gamme de pH et de concentrations de l'eau en SO_4 , Ca, Mg, Na, K, Sr, B et Si observées dans les expériences de lessivage en colonne. Les réactions chimiques de ce modèle permettent donc d'expliquer l'évolution de la chimie de l'eau lors de sa mise en contact avec les intercalaires marneux du BFL (fig. 4.6).

Ainsi, les fortes concentrations en SO_4 et Ca sont le résultat de la dissolution du gypse. Ce minéral provient des réactions d'oxydation de la pyrite et de dissolution des carbonates au moment de l'ouverture de la mine. Comme l'eau limite fortement la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactifs, l'ennoyage entraîne un fort ralentissement des réactions d'oxydation. La dissolution de la sidérite et de la pyrite est limitée par la concentration en oxygène dissout.

La précipitation de calcite et de dolomite tend à abaisser les teneurs en Ca et Mg. Des échanges cationiques à la surface des oxy-hydroxydes de fer et/ou de la matière organique contrôlèrent les concentrations en Na, Mg, K et Ca, et constitueraient également un tampon pH. Ainsi, l'augmentation de la concentration en ions Ca^{++} liée à la dissolution de gypse entraînerait indirectement une mise en solution des ions Na^+ , Mg^{++} et K^+ . La baisse de pH liée à l'équilibre calco-carbonate serait tamponnée par la fixation de H^+ sur ces mêmes sites d'échanges. Les ions Na^+ , Mg^{++} et K^+ auraient initialement été libérés par les dissolutions lentes respectivement de l'albite, du clinocllore, et du microcline et de l'illite, favorisées par des baisses locales de pH lors de l'oxydation de la pyrite (Dagallier et Demassieux, 1992).

La concentration en Si est essentiellement contrôlée par les réactions de dissolution de la calcédoine, de précipitation de kaolinite et de dissolution/précipitation du quartz.

La dissolution de célestite permet de reproduire les concentrations en Sr observées. La célestite se serait formée, tout comme le gypse, lors de l'exploitation minière par oxydation de la pyrite et dissolution de carbonates riches en Sr de type solutions solides.

3.2 - Exploitation du modèle couplé

En exploitant les données dont nous disposons, il est possible de réaliser un modèle général simulant l'évolution de la concentration de l'eau du Dogger en contact avec les roches du bassin de Briey. En vue d'une application au réservoir minier, on distinguera trois groupes d'échantillons : les crassins, les toits marneux et les travers-bancs.

En effet, dans les zones foudroyées, l'eau est en contact avec les roches des intercalaires marneux, qui sont en quantité dominante puisque le foudroyage permet de défructer jusqu'à 90% des couches minéralisées. Même si leur minéralogie les classe parmi les intercalaires marneux, les échantillons du toit de la couche brune ne sont pas représentatifs de ces roches.

Dans les galeries, l'eau réagira avec les roches du toit, du minerai et du pied de couche. Selon les couches, les toits peuvent aussi bien être formés de crassin que de roche plus réactive, assimilable d'un point de vue minéralogique à de l'intercalaire marneux. C'est en effet le cas pour la couche brune du bassin Nord, mais aussi, d'après les résultats d'Hervé (1980), des couches noire et rouge dans le bassin Sud. Ainsi, pour prédire la réactivité d'une roche du toit d'une couche minéralisée, il est nécessaire de distinguer les crassins et les échantillons de toit marneux.

L'objectif de ce travail est de définir un modèle général pour chaque groupe d'échantillons : crassins, toits marneux ou travers-banc. Une composition minéralogique moyenne et des coefficients d'accessibilité "a" moyens vont donc être définis. Pour cela, seuls les résultats concernant les 12 échantillons prélevés dans le bassin Nord sont disponibles. Les valeurs moyennes et les erreurs relatives associées qui seront calculées ne seront donc pas rigoureusement représentatives de l'ensemble des roches du bassin Nord. En effet, comme

nous l'avons vu dans le chapitre 2 (§1.1), une caractérisation précise de la minéralogie et de la réactivité chimique des roches de la partie nord du bassin de Briey nécessiterait le prélèvement d'au minimum 600 échantillons par intercalaire marneux, ce qui n'était pas envisageable dans la cadre de la thèse. La démarche qui suit doit donc être considérée comme une exploitation possible des résultats. Les valeurs fournies ne seront représentatives que du panel d'échantillons prélevés et non pas des entités géologiques auxquelles ils appartiennent.

Tableau 4.14. Composition minéralogique moyenne (mol/kg de roche)

	Crassins				Toits marneux				Travers-banc			
	Compo- sition moyenne	Variance	Ecart- type	Erreur relative	Compo- sition moyenne	Variance	Ecart- type	Erreur relative	Compo- sition moyenne	Variance	Ecart- type	Erreur relative
Al(OH) ₃	3.90 10 ⁻¹	6.24 10 ⁻⁴	2.50 10 ⁻²	6%	6.35 10 ⁻¹	6.28 10 ⁻³	7.93 10 ⁻²	12%	5.79 10 ⁻¹	1.92 10 ⁻²	1.39 10 ⁻¹	24%
Albite	1.55 10 ⁻²	5.95 10 ⁻⁵	7.71 10 ⁻³	50%	3.05 10 ⁻²	7.67 10 ⁻⁵	8.76 10 ⁻³	29%	2.47 10 ⁻²	1.36 10 ⁻⁴	1.17 10 ⁻²	47%
Calcédoine	3.91 10 ⁻²	1.34 10 ⁻⁴	1.16 10 ⁻²	30%	1.62 10 ⁻¹	7.04 10 ⁻⁴	2.65 10 ⁻²	16%	1.69 10 ⁻¹	6.60 10 ⁻⁴	2.57 10 ⁻²	15%
Calcite	3.97	5.44 10 ⁻²	2.33 10 ⁻¹	6%	2.51	1.41 10 ⁻¹	3.75 10 ⁻¹	15%	3.37	1.33	1.15	34%
Célestite	2.60 10 ⁻⁵	6.3 10 ⁻¹³	7.92 10 ⁻⁷	3%	6.36 10 ⁻⁵	3.3 10 ⁻¹⁰	1.83 10 ⁻⁵	29%	6.46 10 ⁻⁵	4.0 10 ⁻¹⁰	2.01 10 ⁻⁵	31%
Chlorite	4.60 10 ⁻²	7.10 10 ⁻⁵	8.43 10 ⁻³	18%	1.18 10 ⁻¹	3.52 10 ⁻⁴	1.88 10 ⁻²	16%	9.94 10 ⁻²	1.08 10 ⁻⁵	3.28 10 ⁻³	3%
Dolomite	1.92 10 ⁻²	1.23 10 ⁻⁵	3.51 10 ⁻³	18%	4.92 10 ⁻²	6.11 10 ⁻⁵	7.82 10 ⁻³	16%	4.14 10 ⁻²	1.87 10 ⁻⁶	1.37 10 ⁻³	3%
Fe(OH) ₃	4.53 10 ⁻¹	2.99 10 ⁻⁴	1.73 10 ⁻²	4%	3.50 10 ⁻¹	2.27 10 ⁻³	4.77 10 ⁻²	14%	2.51 10 ⁻¹	6.87 10 ⁻³	8.29 10 ⁻²	33%
Gibbsite	9.76 10 ⁻²	3.90 10 ⁻⁵	6.25 10 ⁻³	6%	1.59 10 ⁻¹	3.93 10 ⁻⁴	1.98 10 ⁻²	12%	1.45 10 ⁻¹	1.20 10 ⁻³	3.47 10 ⁻²	24%
Goethite	3.85	2.16 10 ⁻²	1.47 10 ⁻¹	4%	2.98	1.64 10 ⁻¹	4.05 10 ⁻¹	14%	2.13	4.96 10 ⁻¹	7.04 10 ⁻¹	33%
Gypse	1.75 10 ⁻³	1.66 10 ⁻⁷	4.07 10 ⁻⁴	23%	9.67 10 ⁻³	1.85 10 ⁻⁵	4.30 10 ⁻³	44%	1.83 10 ⁻²	2.12 10 ⁻⁵	4.60 10 ⁻³	25%
Hématite	1.13 10 ⁻¹	1.87 10 ⁻⁵	4.33 10 ⁻³	4%	8.76 10 ⁻²	1.42 10 ⁻⁴	1.19 10 ⁻²	14%	6.27 10 ⁻²	4.29 10 ⁻⁴	2.07 10 ⁻²	33%
K-mica	2.26 10 ⁻²	8.15 10 ⁻⁵	9.03 10 ⁻³	40%	1.09 10 ⁻¹	1.84 10 ⁻³	4.29 10 ⁻²	39%	1.22 10 ⁻¹	1.19 10 ⁻³	3.45 10 ⁻²	28%
K-feldspar	1.51 10 ⁻²	3.62 10 ⁻⁵	6.02 10 ⁻³	40%	7.25 10 ⁻²	8.19 10 ⁻⁴	2.86 10 ⁻²	39%	8.14 10 ⁻²	5.30 10 ⁻⁴	2.30 10 ⁻²	28%
Pyrite	6.33 10 ⁻³	2.44 10 ⁻⁷	4.94 10 ⁻⁴	8%	5.54 10 ⁻²	5.97 10 ⁻⁴	2.44 10 ⁻²	44%	8.04 10 ⁻²	7.56 10 ⁻⁴	2.75 10 ⁻²	34%
Quartz	7.42 10 ⁻¹	4.84 10 ⁻²	2.20 10 ⁻¹	30%	3.08	2.54 10 ⁻¹	5.04 10 ⁻¹	16%	3.20	2.38 10 ⁻¹	4.88 10 ⁻¹	15%
Sidérite	2.09 10 ⁻¹	1.51 10 ⁻⁴	1.23 10 ⁻²	6%	1.32 10 ⁻¹	3.89 10 ⁻⁴	1.97 10 ⁻²	15%	1.77 10 ⁻¹	3.68 10 ⁻³	6.06 10 ⁻²	34%
Strontianite	3.06 10 ⁻³	1.24 10 ⁻⁷	3.52 10 ⁻⁴	12%	3.15 10 ⁻³	6.26 10 ⁻⁸	2.50 10 ⁻⁴	8%	3.70 10 ⁻³	7.57 10 ⁻⁷	8.70 10 ⁻⁴	23%
X_Na	2.46 10 ⁻³	2.65 10 ⁻⁶	1.63 10 ⁻³	66%	7.15 10 ⁻³	2.07 10 ⁻⁵	4.54 10 ⁻³	64%	7.54 10 ⁻³	1.75 10 ⁻⁵	4.18 10 ⁻³	56%
X_K	5.67 10 ⁻⁴	7.13 10 ⁻⁹	8.45 10 ⁻⁵	15%	5.65 10 ⁻⁴	2.27 10 ⁻⁸	1.51 10 ⁻⁴	27%	9.21 10 ⁻⁴	1.45 10 ⁻⁷	3.81 10 ⁻⁴	41%
X_Ca0.5	5.78 10 ⁻¹	3.87 10 ⁻²	1.97 10 ⁻¹	34%	5.69 10 ⁻¹	7.59 10 ⁻⁴	2.75 10 ⁻²	5%	7.33 10 ⁻¹	3.58 10 ⁻²	1.89 10 ⁻¹	26%
X_Mg0.5	1.51 10 ⁻²	3.44 10 ⁻⁵	5.87 10 ⁻³	39%	2.20 10 ⁻²	3.13 10 ⁻⁵	5.60 10 ⁻³	25%	4.02 10 ⁻²	7.49 10 ⁻⁵	8.65 10 ⁻³	22%
X_H	8.09 10 ⁻²	6.09 10 ⁻⁴	2.47 10 ⁻²	31%	5.16 10 ⁻²	2.80 10 ⁻⁴	1.67 10 ⁻²	33%	4.67 10 ⁻²	1.72 10 ⁻⁴	1.31 10 ⁻²	28%

A partir de la composition minéralogique estimée des 12 échantillons du bassin Nord, une composition minéralogique moyenne peut être calculée pour les crassins, les toits marneux et les travers-bancs

(tableau 4.14). L'erreur relative moyenne de cette approximation correspond au rapport $\frac{\text{Ecart-type}}{\text{Valeur moyenne}}$. Elle varie de 0.04 à 0.66.

Dans le cadre des expériences de lessivage en colonne, la masse moyenne de roche par volume unitaire d'eau (l) est de 2 kg et le facteur de forme global vaut 0.26.

De la même manière, les valeurs moyennes des coefficients "a" peuvent être évaluées pour les trois groupes d'échantillons (tableau 4.15). L'erreur relative varie alors de 0 à 70%.

Tableau 4.15. Valeurs moyennes du facteur de forme "a" pour les différents groupes d'échantillons

		Calcédoine	Calcite	Célestite	Fe(OH) ₃	Gypse
Crassins	Composition moyenne	2.62	2.7	4.69e-1	1.17	4.04e-1
	Variance	0.23	1.75	0.081	0.057	0.0064
	Ecart-type	0.48	1.32	0.28	0.24	0.08
	Erreur relative	18%	49%	61%	20%	20%
Toits marneux	Composition moyenne	0.72	1	0.93	1.00	0.67
	Variance	0.067	0	0.3	0.00	0.046
	Ecart-type	0.26	0	0.55	0.00	0.21
	Erreur relative	36%	0	59%	0	32%
Travers-bancs	Composition moyenne	0.235	1	1.30	1.38	1.46
	Variance	0.027	0	0.50	0.73	0.83
	Ecart-type	0.16	0	0.71	0.86	0.91
	Erreur relative	70%	0	55%	62%	62%

Deux simulations sont réalisées pour chaque échantillon "moyen" : l'une prend en compte un débit d'entrée de 200 ml/j à partir du 15^{ème} jour, l'autre à partir du 37^{ème} jour. Ces simulations permettent d'estimer la qualité moyenne de l'eau de chaque groupe d'échantillons. Pour rendre compte de la dispersion des concentrations au sein d'un même groupe de roche, une "enveloppe" des concentrations moyennes simulées doit être définie. Pour cela, les concentrations moyennes simulées sont comparées aux concentrations mesurées dans les conditions expérimentales correspondantes, i.e. : *dont la date d'ouverture du circuit est identique* (e.g. : fig. 4.7). L'écart relatif maximum entre les valeurs moyennes simulées et les concentrations mesurées est alors défini (tableau 4.16). Il traduit directement la variation de réactivité chimique des échantillons d'un même groupe.

Tableau 4.16. Ecart relatif maximum entre la concentration simulée et les concentrations mesurées de chaque élément pour chaque groupe de roche

	Crassins	Toits marneux	Travers-bancs
pH	± 0.3	± 0.3	± 0.3
Ca	± 50%	± 40%	± 75%
Fe	± 50%	± 60%	± 55%
HCO ₃	± 25%	± 35%	± 90%
K	± 30%	± 35%	± 65%
Mg	± 30%	± 90%	± 70%
Na	± 120%	± 85%	± 80%
Si	± 25%	± 30%	± 30%
SO ₄	± 60%	± 50%	± 40%
Sr	± 60%	± 80%	± 50%

La démarche adoptée permet d'établir trois simulateurs spécifiques des trois groupes d'échantillons que sont les crassins, les toits marneux et les travers-bancs. Si les échantillons utilisés sont représentatifs des roches du BFL, alors ces simulateurs devraient permettre d'estimer l'évolution de la qualité de l'eau lors du lessivage de

tout nouvel échantillon du bassin Nord de Briey. L'écart relatif associé à chaque élément permettra d'estimer les concentrations maximales et minimales possibles.

Cependant, ces simulateurs n'ont été construits qu'à partir de 12 échantillons, soit 3 de crassins, 3 de toits marneux et 9 de travers-banc. Ce faible nombre ne permet pas de garantir la représentativité des échantillons. Une campagne complémentaire de prélèvements et d'essais en laboratoire serait donc indispensable pour valider les résultats.

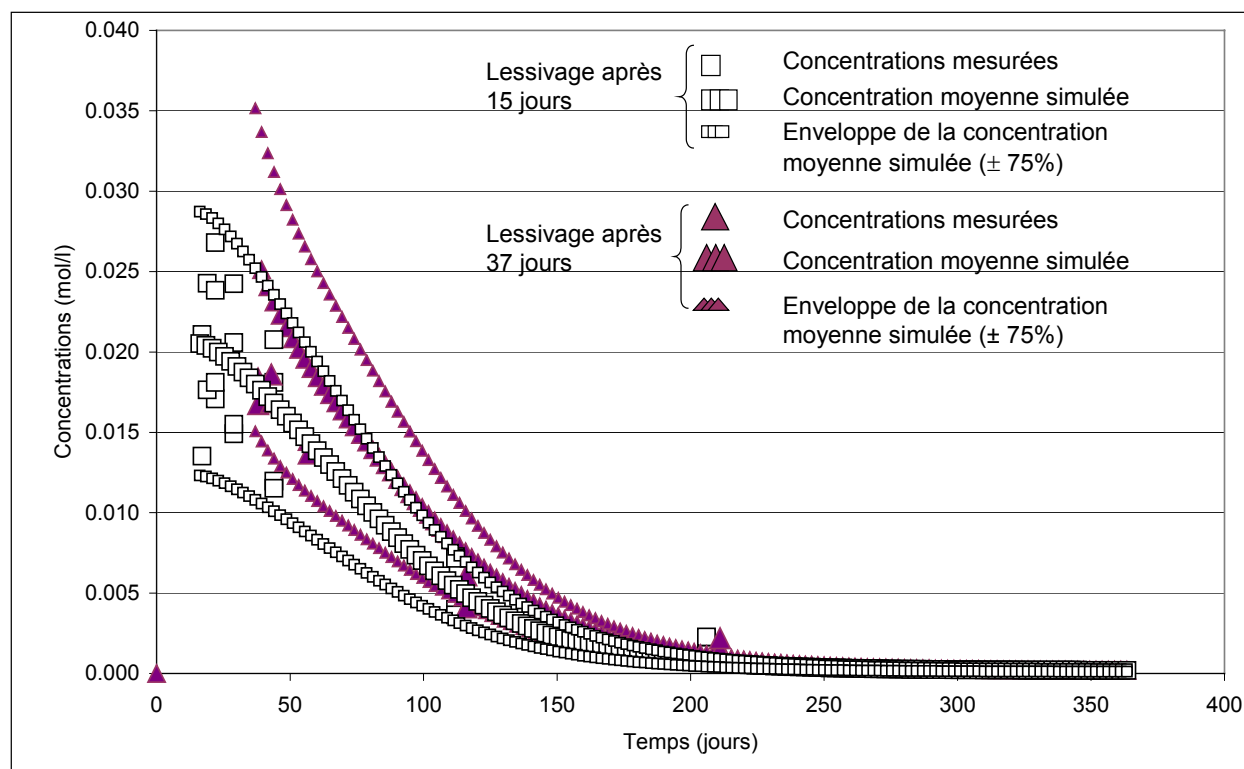


Figure 4.7. Evolution de la concentration en SO₄ dans l'eau lors du lessivage en colonne d'un échantillon de travers-banc après 15 jours ou 37 jours en système fermé et comparaison avec les résultats expérimentaux.

CHAPITRE 5

APPLICATION :

SIMULATION DE L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU DU BASSIN SUD DE BRIEY

Les expériences en laboratoire ont permis de définir les réactions chimiques qui peuvent expliquer l'évolution de la qualité de l'eau lors de sa mise en contact avec des roches du bassin Nord de Briey. Un modèle couplé chimie-transport spécifique a été mis au point pour reproduire l'évolution des concentrations de l'eau lors du lessivage en colonne des roches du BFL. L'objectif est désormais de tester l'applicabilité de ce modèle et de l'approche choisie à l'échelle des mines de fer lorraines.

Le bassin Sud de Briey est ennoyé depuis 1995 et déborde depuis 1998. Dans le cadre de ses actions de service public, le BRGM a été mandaté par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse pour assurer le suivi d'un réseau de surveillance des eaux souterraines du bassin ferrifère. L'évolution de la qualité de l'eau au point de débordement du bassin Sud est donc connue¹ et le volume d'eau contenue dans le bassin Sud a pu être estimé à 230 millions de m³. L'étude des chroniques de pluie, d'évapotranspiration potentielle, de débit des rivières du bassin versant et de débit de débordement du bassin Sud a permis de définir des chroniques de débit d'alimentation de ce réservoir minier (Vaute *et al.*, 2003b). La disponibilité de ces informations nous a conduit à choisir le bassin Sud pour tester le modèle développé.

1 - PRELIMINAIRES : MODELE CONSTITUE D'UNE ENTITE

Trois simulateurs ont été construits pour représenter les évolutions moyennes de la qualité de l'eau dans les colonnes de lessivage avec les trois groupes d'échantillons : crassins, toits marneux et travers-bancs. La composition minéralogique moyenne et les coefficients réactionnels "a" moyens sont définis pour chacun de ces groupes. Ce sont des paramètres intrinsèques des roches, ils sont donc indépendants de l'échelle d'observation. Par contre, la masse totale de roche réagissant avec un volume unitaire d'eau (M_R), égale à 2 kg dans les expériences de laboratoire, est probablement différente à l'échelle de la mine. De même, le facteur de forme global F_g , qui traduit une surface spécifique de contact eau-roche, est probablement différent. Pour déterminer ces deux paramètres, nous avons choisi de représenter tout d'abord le bassin Sud dans sa globalité, comme une seule entité. Un simulateur constitué de plusieurs entités sera ensuite réalisé en utilisant ces paramètres.

1.1 - Construction du modèle du bassin Sud

1.1.1 - Niveaux stratigraphiques exploités

Cinq niveaux minéralisés ont été exploités dans le bassin Sud, de bas en haut : la couche verte, les couches brune et noire de manière confondue - que nous noterons couche brune-noire -, la couche grise, la couche jaune - comprenant le sous-niveau nommé jaune sauvage -, et la couche rouge qui regroupe les couches rouge moyenne et rouge principale. Localement les mineurs ont utilisé d'autres dénominations : S1 et S2 pour les couches rouge moyenne et rouge principale et S3 pour la couche jaune.

Si une campagne de prélèvements a pu être réalisée dans le bassin Nord de Briey en 2001, l'ennoyage la rend impossible dans les bassins Sud et Centre. Les seules données minéralogiques dont nous disposons sont celles de la littérature et des échantillons prélevés dans le bassin Nord. Dans son étude géologique du gisement de fer lorrain, Bubenicek (1970) ne signale aucune différence notable de la minéralogie des niveaux stratigraphiques de la formation ferrifère lorraine du nord au sud du bassin de Briey. Dans le bassin Nord, seules les couches brune, grise et jaune ont été étudiées dans nos expériences. Aucune classification minéralogique et/ou chimique n'a pu être établie en fonction de la couche d'origine de ces échantillons.

¹ La concentration en Sr n'a pas été mesurée dans l'eau du bassin Sud et la concentration en Si n'a été mesurée que trois fois au point de débordement entre 1998 et 2003. Bien que le modèle chimique prenne en compte ces éléments, les concentrations en Sr et Si simulées ne seront pas présentées. Seuls les éléments majeurs (SO_4 , Ca, Mg, Na, K, HCO_3) seront étudiés dans ce chapitre.

Tableau 5.1. Concentrations en SO₄ mesurée dans l'eau après 12 jours en contact avec des échantillons de roches concassés (0-40 mm) du bassin Sud (Hervé, 1980 - Annexe III)

	Minerai de couche verte	Toit de couche grise	Toit de couche rouge	Toit de couche verte
Concentrations en SO ₄ (mol/l)	5.52 10 ⁻³	7.08 10 ⁻³	1.87 10 ⁻²	3.20 10 ⁻²
Masse de roche par volume d'eau unitaire (kg)	2.85	2.85	4	2.85

Hervé (1980) a réalisé des essais d'imbibition de roches du minerai et/ou du toit marneux des couches verte, rouge et grise et des marnes micacées. Les roches étaient concassées (0-40 mm) mais aucune information plus précise n'est disponible sur la distribution granulométrique utilisée dans ses expériences. Après 12 jours en système fermé, les concentrations de l'eau en SO₄ (tableau 5.1) sont du même ordre pour l'échantillon de minerai de couche verte que pour celui de toit de couche grise. Compte tenu de la différence de masse de roche par volume unitaire d'eau et de la présence probable d'éléments de granulométrie inférieure à 20 mm (taille des plus petits grains utilisés dans nos essais), ces concentrations sont également du même ordre que celles mesurées à l'ouverture du système dans nos essais de lessivage sur les crassins (1.5 10⁻³ mol/l à 2.5 10⁻³ mol/l). Les concentrations en SO₄ observées dans l'eau en contact avec les échantillons de toit des couches verte et rouge sont du même ordre que celles mesurée à l'ouverture du système dans nos essais de lessivage avec les échantillons de toits marneux (1.5 10⁻² mol/l à 2.5 10⁻² mol/l).

On peut donc émettre l'hypothèse que, à grande échelle, la composition minéralogique et la réactivité des intercalaires marneux, des toits marneux et des crassins sont les mêmes dans l'ensemble du bassin de Briey. D'après nos expériences et celles d'Hervé, le toit des couches grise et jaune appartient au groupe des crassins. Celui des couches, verte, brune-noire et rouge appartient au groupe des toits marneux.

La composition minéralogique du minerai des couches noire, grise et rouge a également été analysée par Hervé (tableau 5.2). Elle montre des teneurs en sulfate proches de celles du toit de la couche grise, un crassin. Les concentrations de l'eau en SO₄ lors de l'essai d'imbibition du minerai de couche verte étant également du même ordre que celles obtenues avec le toit de la couche grise, on supposera que la réactivité chimique du minerai avec l'eau est du même ordre que celle du crassin.

Tableau 5.2. Composition chimique des échantillons de roches étudiés par Hervé (1980) (mol/kg de roche)

		S	
		Total	Sulfate
Minerai	Couche verte	1.87	Ind.
	Couche grise	1.84	2.92 10 ⁻¹
	Couche rouge	1.37	1.46 10 ⁻¹
Toit	Toit de verte	21.15	6.14 10 ⁻¹
	Toit de grise	15.57	2.81 10 ⁻¹
	Toit de rouge 1	9.71	5.42 10 ⁻¹
	Toit de rouge 2	10.72	3.54 10 ⁻¹

1.1.2 - Méthodes d'exploitation

L'exploitation des mines du bassin Sud a été réalisée selon la méthode des chambres et piliers présentée au chapitre 1. Le taux de défrètement est très variable, même à l'intérieur d'une concession. Certaines zones n'ont été que tracées, d'autres partiellement ou totalement dépilées, et d'autres foudroyées. Dans la modélisation du bassin Sud, nous distinguerons les zones foudroyées des zones de "galeries" tracées et/ou dépilées.

Dans les zones foudroyées, le taux de défrètement peut atteindre 90%. Les niveaux supérieurs à la couche exploitée s'effondrent : l'eau se trouve en contact avec l'intercalaire marneux. Ces zones seront donc modélisées en utilisant les paramètres intrinsèques moyens des échantillons de travers-bancs.

Dans les zones de galeries, l'eau sera en contact avec le pied, le toit de la couche et le minerai au niveau des piliers. Le minerai et le pied de couche sont supposés avoir la même réactivité chimique à l'eau que le crassin. Par conséquent, dans les couches grise et jaune, l'eau ne sera en contact qu'avec du crassin dans les galeries..

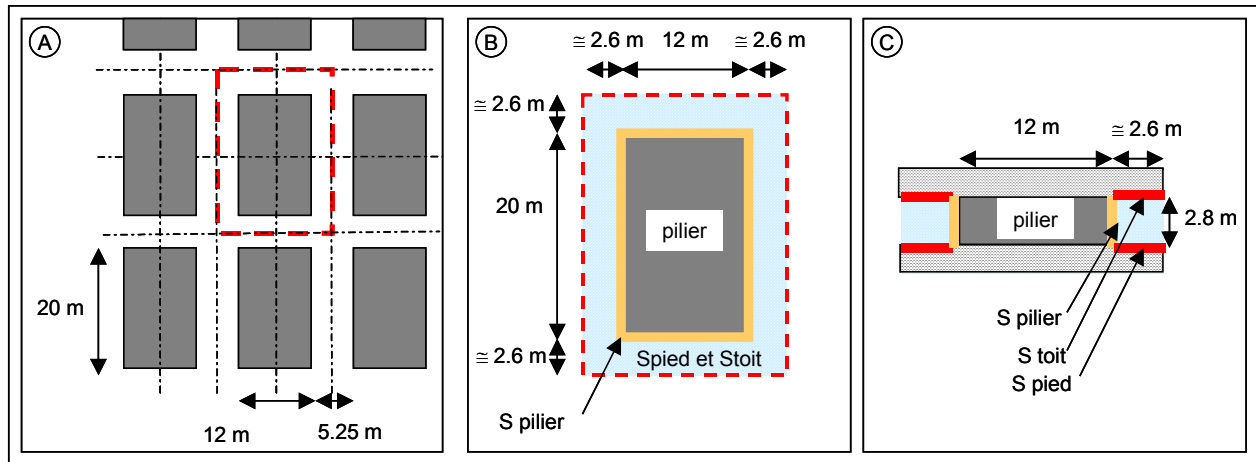


Figure 5.1. Définition (A), vue de dessus (B) et vue de profil (C) du motif élémentaire. Définition des surfaces de pilier (S pilier), de pied de couche (S pied) et de toit (S toit) en contact avec l'eau

Par contre, dans les couches verte, brune-noire et rouge, le toit réagit de la même façon que le groupe d'échantillons de toits marneux. La composition chimique de l'eau sera alors le résultat de son interaction avec les crassins et le toit marneux. Dans les mines du BFL, la taille des galeries est relativement homogène car imposée par les dimensions des machines d'exploitation et la puissance moyenne de la couche minéralisée : 5.25 m de large \times 2.8 m de haut en moyenne. Par contre, la taille des piliers est très variable. Néanmoins, dans les stots comme à Tressange, elle semble à peu près représentative d'une "moyenne", avec une largeur de 12 m et une longueur de 20 m. On peut alors définir un motif élémentaire autour d'un pilier (fig. 5.1).

Les surfaces de pilier (S pilier), de pied (S pied) et de toit (S toit) de couche en contact avec l'eau sont alors égales à :

$$S_{\text{pilier}} = [(12 + 20) \times 2.8] \times 2 = 179.2 \text{ m}^2$$

$$S_{\text{pied}} = S_{\text{toit}} = [(12 + 2.625) \times 2.625 + 20 \times 2.625] \times 2 = 195.56 \text{ m}^2$$

On a alors :

$$\frac{S_{\text{toit}}}{S_{\text{pilier}} + S_{\text{pied}} + S_{\text{toit}}} = \frac{179.2}{570.32} = 0.343 = 34.3\%$$

On suppose que dans les zones de galeries à toit marneux l'eau est en contact avec une roche formée à 34.3% de toit marneux et à 65.7% de crassin, que l'on nommera "roche mixte". Les paramètres intrinsèques de cette roche (coefficients "a" et composition minéralogique, i.e. : *quantité m de chaque minéral*) sont calculés en utilisant ces proportions relatives (tableau 5.3) :

$$a_{\text{roche mixte}} = 0.657 a_{\text{crassin}} + 0.343 a_{\text{toits marneux}}$$

$$m_{\text{roche mixte}} = 0.657 m_{\text{crassin}} + 0.343 m_{\text{toits marneux}}$$

Tableau 5.3. Coefficients "a" et composition minéralogique moyenne d'une roche représentative de galerie à toit marneux, dite roche mixte

	Crassins	Toits marneux	Roche mixte (34.3% toit marneux et 65.7% crassin)
Coefficients "a"			
Calcédoine	2.62	0.72	1.97
Calcite	2.70	1.00	2.12
Célestite	0.47	0.93	0.63
Fe(OH) ₃	1.17	1.00	1.11
Gypse	0.40	0.67	0.50
Composition minéralogique (mol/kg de roche)			
Al(OH) ₃	3.90 10 ⁻¹	6.35 10 ⁻¹	4.74 10 ⁻¹
Albite	1.55 10 ⁻²	3.05 10 ⁻²	2.06 10 ⁻²
Bore	7.49 10 ⁻⁵	1.35 10 ⁻⁴	9.54 10 ⁻⁵
Calcédoine	3.91 10 ⁻²	1.62 10 ⁻¹	8.13 10 ⁻²
Calcite	3.97	2.51	3.47
Célestite	2.60 10 ⁻⁵	6.36 10 ⁻⁵	3.89 10 ⁻⁵
Chlorite	4.60 10 ⁻²	1.18 10 ⁻¹	7.07 10 ⁻²
Dolomite	1.92 10 ⁻²	4.92 10 ⁻²	2.95 10 ⁻²
Fe(OH) ₃	4.53 10 ⁻¹	3.50 10 ⁻¹	4.18 10 ⁻¹
Gibbsite	9.76 10 ⁻²	1.59 10 ⁻¹	1.19 10 ⁻¹
Goethite	3.85	2.98	3.55
Gypse	1.75 10 ⁻³	9.67 10 ⁻³	4.47 10 ⁻³
Hématite	1.13 10 ⁻¹	8.76 10 ⁻²	1.04 10 ⁻¹
K-mica	2.26 10 ⁻²	1.09 10 ⁻¹	5.22 10 ⁻²
K-feldspar	1.51 10 ⁻²	7.25 10 ⁻²	3.48 10 ⁻²
Pyrite	6.33 10 ⁻³	5.54 10 ⁻²	2.31 10 ⁻²
Quartz	7.42 10 ⁻¹	3.08	1.54
Sidérite	2.09 10 ⁻¹	1.32 10 ⁻¹	1.83 10 ⁻¹
Strontianite	3.06 10 ⁻³	3.15 10 ⁻³	3.09 10 ⁻³
X-Na	2.46 10 ⁻³	7.15 10 ⁻³	4.07 10 ⁻³
X-K	5.67 10 ⁻⁴	5.65 10 ⁻⁴	5.66 10 ⁻⁴
X-Ca0.5	5.78 10 ⁻¹	5.69 10 ⁻¹	5.75 10 ⁻¹
X-Mg0.5	1.51 10 ⁻²	2.20 10 ⁻²	1.75 10 ⁻²
X-H	8.09 10 ⁻²	5.16 10 ⁻²	7.08 10 ⁻²

La concentration de l'eau au point de débordement du bassin Sud est le résultat du mélange de l'eau de ces trois types de zones : galeries, galeries à toits marneux et zones foudroyées. Chaque zone a été modélisée par un mélangeur parfait, dont les paramètres intrinsèques sont fonctions du type de roche : intercalaire marneux pour les zones foudroyées, crassin pour les galeries et roche mixte pour les galeries à toit marneux. Le bassin Sud peut donc être représenté comme une seule entité formée de 3 mélangeurs parfaits en parallèle (fig. 5.2). La répartition du débit d'alimentation de la mine entre les 3 mélangeurs se fait dans un répartiteur, et un collecteur assure le mélange des flux sortant des mélangeurs pour déterminer la concentration de débordement du bassin Sud.

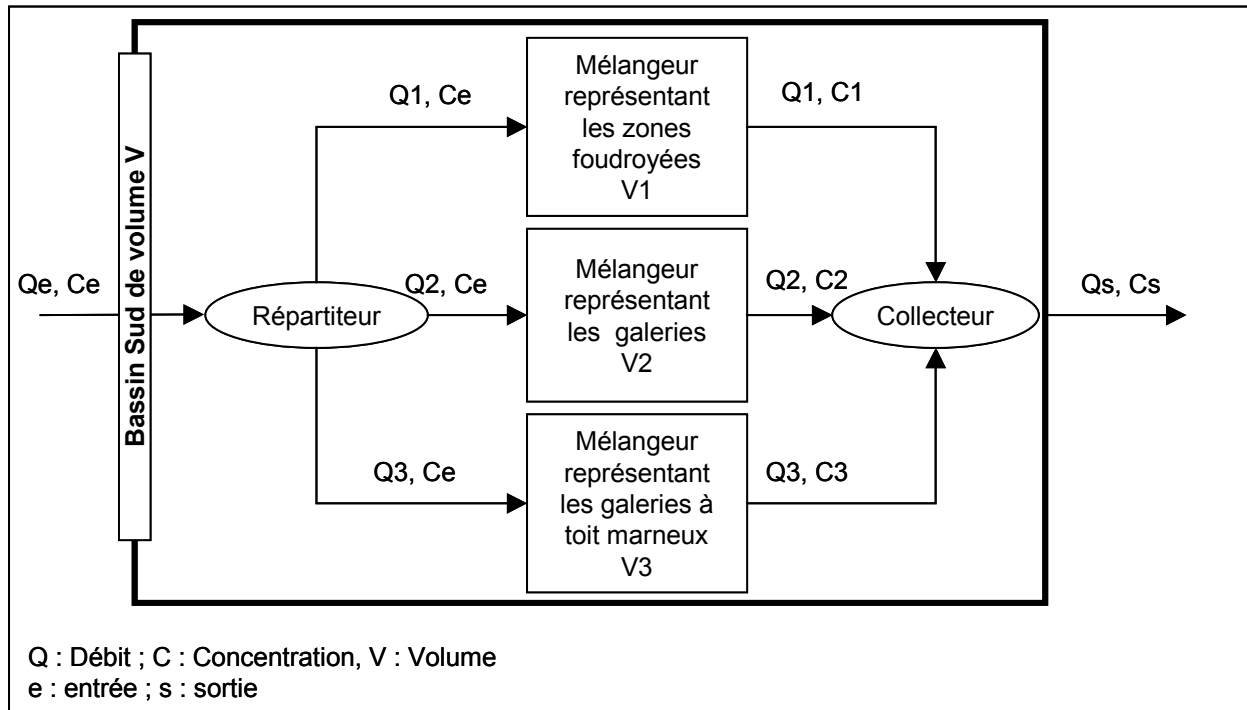


Figure 5.2. Schéma du modèle global du bassin Sud

1.1.3 - Détermination des volumes et des flux d'eau mis en jeu dans chaque zone

- **Détermination du débit d'alimentation et du volume total d'eau dans le bassin Sud**

Le débit d'alimentation et le volume total d'eau dans le bassin Sud ont été déterminés par Vaute *et al.* (2003a). Pour se faire, les auteurs ont utilisé la modélisation globale inverse à partir des séries chronologiques de hauteurs de pluie, d'évapotranspiration potentielle et de débits (rivières, exhaures, débordement) par des méthodes dérivées du traitement du signal. Le code de calcul Tempo®, utilisé pour le traitement des séries de données chronologiques, a été développé au BRGM (Pinault et Baubron, 1996 ; Pinault *et al.*, 2001).

Un premier modèle a été réalisé en 1999. Ces résultats ont ensuite été validés par les résultats obtenus avec les nouvelles données acquises depuis lors : nouvel ajustement du modèle en 2001 avec deux années supplémentaires de données, et comparaison aux résultats de mesures obtenus lors de l'opération de pompage à gros débit en 2002. Vaute *et al.* (2003a) ont ainsi estimé à 230 millions de m³ le volume d'eau dans le bassin Sud lorsqu'il débordait par le tunnel de Moyeuve à la côte 172.5 m NGF. Ils ont établi la chronique du débit d'alimentation de la mine depuis 1995 au pas de temps journalier.

Par ailleurs, des fuites ont été observées en dessous de la côte de débordement du tunnel de Moyeuve, au niveau de la plaine alluviale sur la rive Est de l'Orne, retardant ainsi la date de débordement. Leur débit a été estimé à 0.6 m³/s (Vaute *et al.*, 2003b).

- **Volumes et flux d'eau dans chaque mélangeur**

Connaissant le volume total d'eau contenu dans le bassin Sud et son débit d'alimentation, il convient de définir leur répartition à travers les trois mélangeurs, représentant les trois types d'exploitation, pour modéliser le bassin Sud.

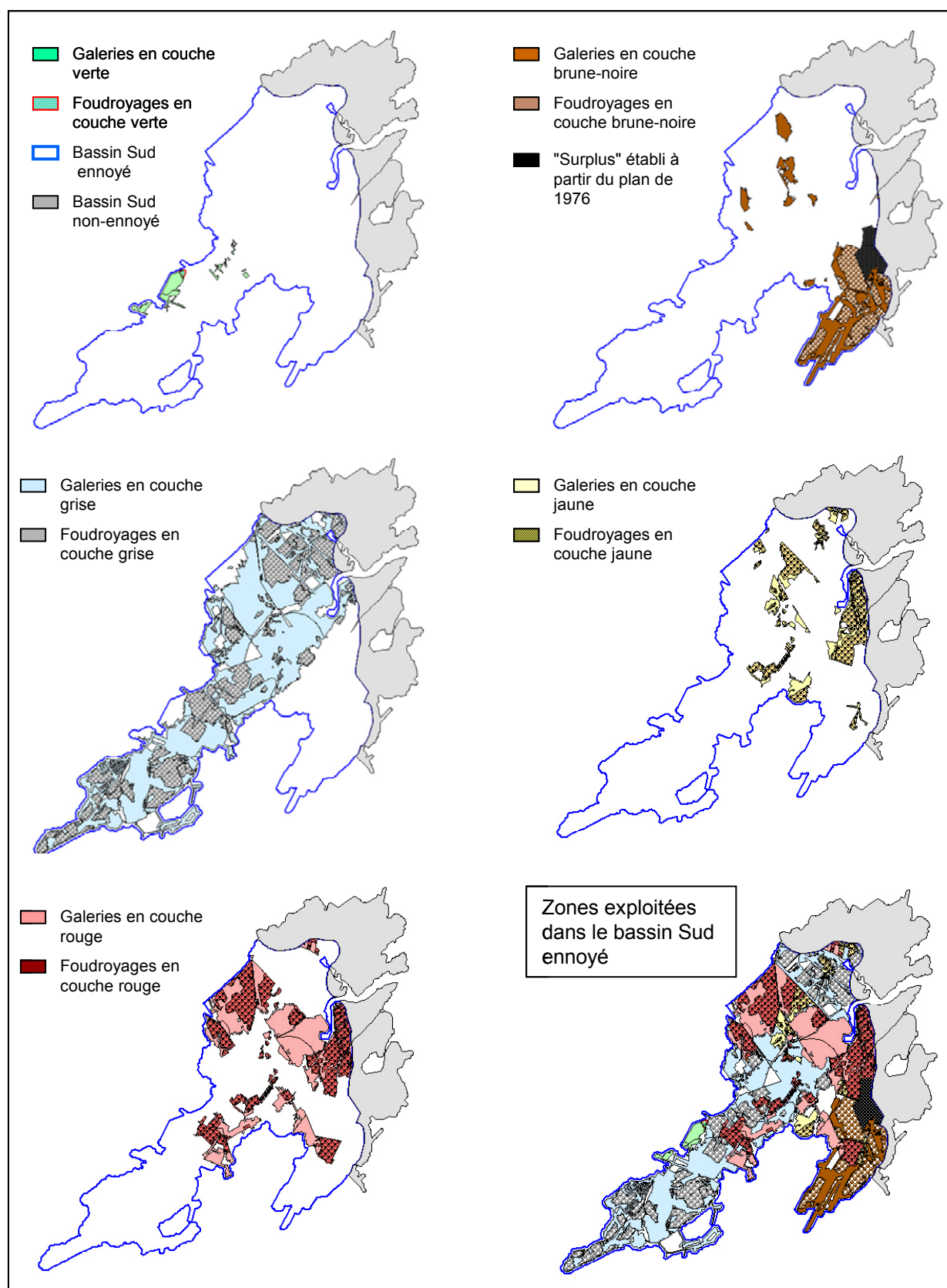


Figure 5.3. Répartition des exploitations par traçage/dépilage et par foudroyage dans le bassin Sud

A cet effet, pour chaque couche minéralisée, les zones exploitées en galeries et les zones foudroyées ont été digitalisées sous MapInfo® à partir des plans miniers redressés de chaque concession du bassin Sud (source des plans redressés : Géoderis) (fig. 5.3). Certains plans ont été réalisés avant que ne soit exploités les niveaux inférieurs. Il est alors possible qu'ils indiquent une surface tracée et/ou dépilée alors que le niveau inférieur est foudroyé. Or, lorsqu'un niveau est foudroyé, il entraîne le foudroyage des exploitations situées au-dessus. Les

surfaces digitalisées en tiennent compte, et toute zone exploitée au-dessus d'une surface foudroyée est considérée comme foudroyée. Le plan de la concession de Roncourt n'étant pas disponible pendant la réalisation de ce travail, la zone du bassin Sud envoyée correspondant à cette concession a été supposée exploitée par foudroyage : un plan approché réalisé en 1976 (référéncé plan BURGEAP/R.290/7-78) indiquait un foudroyage total de cette zone. On ne peut cependant pas confirmer qu'il s'agisse d'une exploitation en couche brune-noire et cette surface sera nommée "surplus" par la suite.

On remarque que la couche grise n'a été exploitée que dans la partie ouest du bassin Sud, tandis que la couche brune-noire a été principalement exploitée dans la partie est. Au maximum, trois couches minéralisées sont exploitées au même endroit, et il est fréquent qu'une seule couche ait été exploitée.

Tableau 5.4. Surfaces exploitées par traçage/dépilage et par foudroyage dans le bassin Sud

Nature du toit		Surface (km²)		
		Galeries	Foudroyages	
Toit marneux	Couche verte	1.541	0.896	
	Couche brune-noire	8.975	7.342	
Crassin	Couche grise	48.904	24.351	
	Couche jaune	4.731	8.604	
Toit marneux	Couche rouge	16.022	14.904	
	Surplus		2.379	
		Totaux (km²)		
		Crassins	Toits marneux	Foudroyages
		53.635	26.538	58.475
		Surface totale exploitée (km²) (cumulée sur tous les niveaux)		
		138.648		

Cette digitalisation permet de définir les surfaces exploitées par foudroyage ou traçage/dépilage sur tout le bassin Sud (tableau 5.4). Proportionnellement, la surface exploitée se répartit donc :

- à $\frac{53.635}{138.648} = 38.68\%$ sous forme de galeries,
- à $\frac{26.538}{138.648} = 19.14\%$ sous forme de galeries à toits marneux
- et à $\frac{58.475}{138.648} = 42.18\%$ sous forme de zones foudroyées.

La répartition du volume d'eau et des débits d'alimentation de la mine dans chaque mélangeur est supposée proportionnelle à la surface relative des types d'exploitation qu'ils représentent. Ainsi, en reprenant la notation de la figure 5.2, on a :

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= 42.18\% Q_e & V_1 &= 42.18\% V \\
 Q_2 &= 38.68\% Q_e & V_2 &= 38.68\% V \\
 Q_3 &= 19.14\% Q_e & V_3 &= 19.14\% V
 \end{aligned}
 \quad Q_s = Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_e \quad C_s = \frac{C_1 Q_1 + C_2 Q_2 + C_3 Q_3}{Q_s}$$

1.2 - Simulation

Le bassin Sud est modélisé par 1 seule entité. Celle-ci est constituée de 3 mélangeurs en parallèle dont on a défini le volume, le débit d'alimentation Q_e , la composition minéralogique de la roche qu'ils contiennent et les coefficients "a" de chaque réaction. Le modèle tient compte du débit de fuite que l'on impose égal à 0.6 m³/s. Ainsi, le réservoir présente deux sorties :

- les fuites : sortie à débit constant (à partir de la date d'apparition des fuites sur le terrain),
- le débordement : sortie à débit variable, qui n'est activée que lorsque le réservoir est plein.

L'eau qui alimente le bassin Sud est de l'eau du Dogger, de composition identique à celle utilisée dans nos expériences. Les pressions partielles de gaz sont considérées égales à celles des conditions expérimentales : $P_{CO_2} = 0.3\%$ et $P_{O_2} = 21\%$, soit une P_{CO_2} dix fois supérieure à celle de l'atmosphère.

A chaque instant la quantité disponible de minéraux réactifs ($m_{\text{disponible}}$) est calculée en tenant compte du volume d'eau $V(t)$ dans le réservoir à l'instant t :

$$m_{\text{disponible}} = V(t) \times M_R \times m_{\text{initial}} - V(t) \frac{d\chi}{dt}.$$

avec : m_{initial} , la quantité initiale présente dans la roche, i.e. : la composition minéralogique

$\frac{d\chi}{dt}$, la vitesse totale instantanée v_t de la réaction de dissolution/précipitation du minéral,

définie au chapitre 2.

et M_R est la masse de roche (en kg) par volume d'eau unitaire (l)

Tableau 5.5. Paramètres F_g et M_R déterminés par ajustement des concentrations en SO_4 simulées et mesurées au point de débordement

	F_g	M_R (kg)
Galeries	$4.04 \cdot 10^4$	3.5
Galeries à toit marneux	$4.04 \cdot 10^4$	3.5
Zones foudroyées	$2.31 \cdot 10^4$	4

La masse de roche M_R dans 1 litre d'eau et le facteur de forme global F_g sont inconnus. Ces paramètres sont indépendants de la nature de la roche qu'ils contiennent, ils ne dépendent que du type d'exploitation. Ainsi, ils sont supposés identiques pour tous les types de galeries : à toits marneux ou à toits en crassin. Ces paramètres sont déterminés par ajustement de la concentration en SO_4 calculée par le simulateur avec la concentration en SO_4 mesurée au point de débordement (tableau 5.5 et fig. 5.4).

Pour chaque mélangeur, et donc chaque type d'exploitation, les concentrations maximales et minimales possibles sont calculées. Elles traduisent les concentrations qui pourraient être observées si toute la roche de ces zones réagissait comme les échantillons qui ont réagi le plus ou le moins en laboratoire. En effet, étant donné le faible nombre d'échantillons prélevés, rien n'assure que ces échantillons qui n'étaient pas proportionnellement dominants dans le panel de nos échantillons, ne le soient pas dans la mine. Ainsi, la détermination de ces concentrations permet d'encadrer la concentration simulée pour fournir une indication sur la précision relative de la prédiction. Ces concentrations sont calculées en utilisant les écarts relatifs entre les valeurs moyennes simulées et les valeurs mesurées lors de l'expérience de lessivage en colonne. Par exemple, pour les échantillons de travers-bancs, l'écart relatif entre la concentration en SO_4 moyenne simulée et les concentrations mesurées est de $\pm 40\%$ (tableau 4.16, chap. 4). Les concentrations maximale et minimale en SO_4 dans le mélangeur représentant les zones foudroyées - $C1_{\text{SO}_4 \text{ max}}$ et $C1_{\text{SO}_4 \text{ min}}$ - sont calculées de la manière suivante :

$$C1_{\text{SO}_4 \text{ max}} = C1_{\text{SO}_4} \times (100\% + 40\%)$$

$$\text{et } C1_{\text{SO}_4 \text{ min}} = C1_{\text{SO}_4} \times (100\% - 40\%)$$

où $C1_{\text{SO}_4}$ est la concentration calculée dans le mélangeur. Pour les galeries à toits marneux, l'écart relatif retenu est, pour chaque élément, le plus élevé des écarts relatifs des crassins et des toits marneux (tableau 5.6).

Tableau 5.6. Ecarts relatifs maximum retenus pour les concentrations des galeries à toit marneux

	Crassins	Toits marneux	Galeries à toit marneux
pH	± 0.3	± 0.3	± 0.3
Ca	$\pm 50\%$	$\pm 40\%$	$\pm 50\%$
Fe	$\pm 50\%$	$\pm 60\%$	$\pm 60\%$
HCO_3	$\pm 25\%$	$\pm 35\%$	$\pm 35\%$
K	$\pm 30\%$	$\pm 35\%$	$\pm 35\%$
Mg	$\pm 30\%$	$\pm 90\%$	$\pm 90\%$
Na	$\pm 120\%$	$\pm 85\%$	$\pm 120\%$
Si	$\pm 25\%$	$\pm 30\%$	$\pm 30\%$
SO_4	$\pm 60\%$	$\pm 50\%$	$\pm 60\%$
Sr	$\pm 60\%$	$\pm 80\%$	$\pm 80\%$

A partir des concentrations maximales et minimales calculées dans chacun des mélangeurs, les concentrations maximales et minimales sont déterminées pour l'entité représentant le bassin Sud, de la même manière que pour les concentrations simulées

$$C_{S \max} = \frac{C1_{\max}Q1 + C2_{\max}Q2 + C3_{\max}Q3}{Q_s}$$

$$C_{S \min} = \frac{C1_{\min}Q1 + C2_{\min}Q2 + C3_{\min}Q3}{Q_s}$$

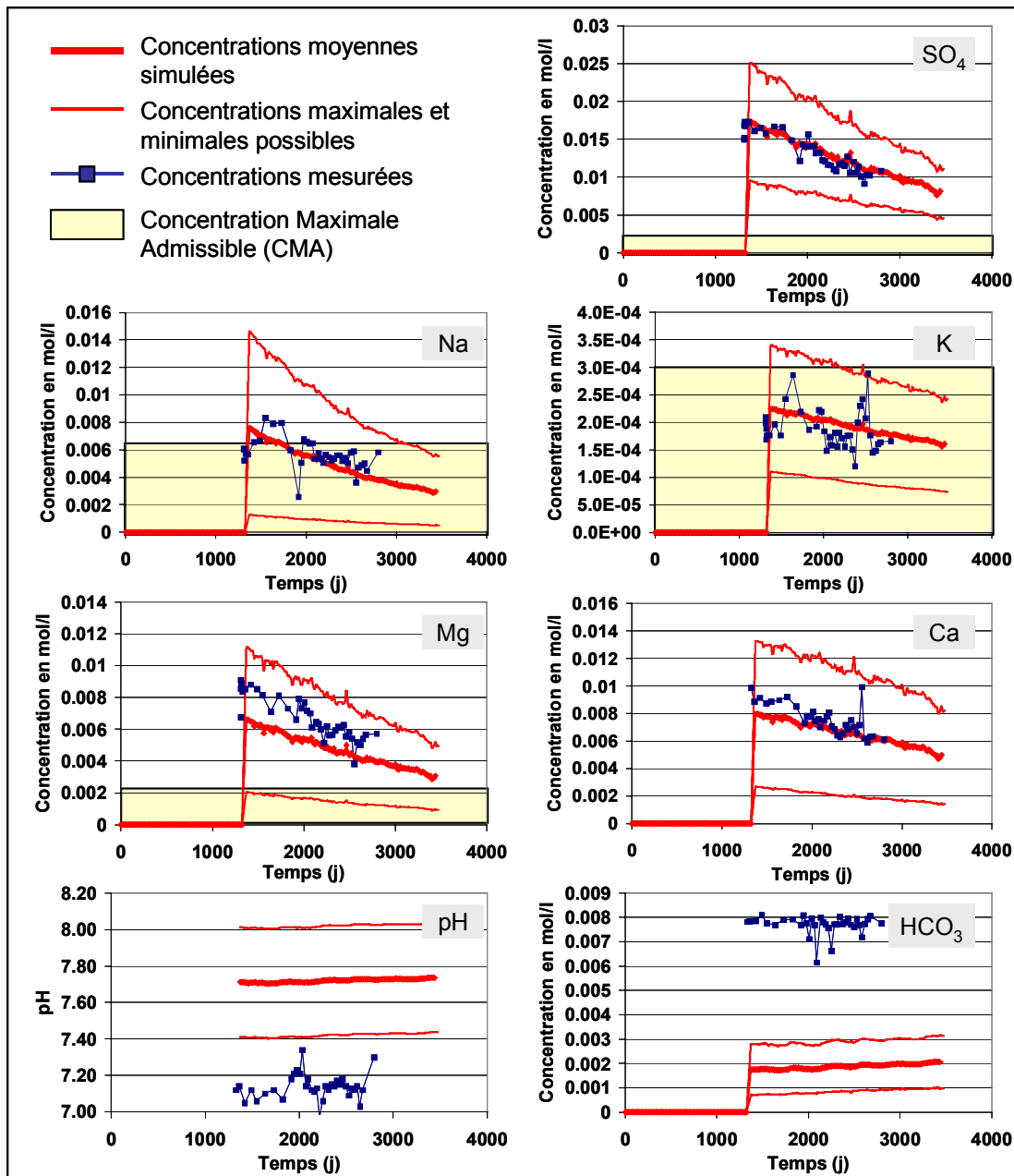


Figure 5.4. Concentrations simulées et concentrations mesurées (Vaute *et al.*, 2003b) au point de débordement du bassin Sud par le modèle à une entité

La figure 5.4 présente les résultats de cette simulation. La concentration en SO_4 est correctement représentée puisque les paramètres F_g et M_R ont été ajustés à cet effet. Leur ajustement n'a pas tenu compte des autres éléments et le simulateur permet de reproduire l'évolution de la concentration en Na et en K. Les concentrations en Ca et Mg sont sous-estimées mais leur ordre de grandeur est bien représenté. Si les tendances sont bien reproduites, on note cependant une surestimation du pH (7.7 au lieu de 7.1 en moyenne) et une sous-estimation de la concentration en HCO_3 . Différentes hypothèses pourraient expliquer ces erreurs d'estimation :

- limites du modèle à effectuer le passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle de la mine,
- mauvaise représentativité de nos échantillons,
- sous-estimation de la pression partielle de CO_2 .

Lors de l'abandon des mines de fer, les systèmes de ventilation forcée des galeries minières ont été arrêtés en même temps que les pompes d'exhaure. Des mesures de teneur en gaz ont été réalisées dans diverses galeries du bassin Sud et dans les caves de plusieurs habitations de Moyeuvre-Grande après l'ennoyage (Grabowski, 2002). Elles indiquent un air appauvri en O_2 et enrichi en CO_2 : en moyenne, $P_{O_2} = 16\%$ et $P_{CO_2} = 3\%$, soit une pression partielle de dioxyde de carbone cent fois supérieure à celle de l'atmosphère.

Une seconde simulation a donc été effectuée en tenant compte de ces pressions partielles. Les concentrations alors simulées reproduisent toujours les évolutions des concentrations en SO_4 et Na, mais également en Ca, Mg et HCO_3 , et le pH est bien représenté (fig. 5.5). Ceci tend à montrer que les échantillons prélevés dans le bassin Nord sont représentatifs du bassin Sud en ce qui concerne le SO_4 , le Ca, le Na, le Mg et le HCO_3 . Par contre, le K est surestimé d'environ 80%. Lors des expériences de laboratoire, les roches qui libèrent le plus de K, ne sont pas les mêmes que celles qui libèrent le plus de SO_4 , de Ca, de Na ou de Mg. Il est donc possible que les échantillons prélevés dans la mine soient représentatifs des formations en ce qui concerne le SO_4 , le Ca, le Na, le Mg mais pas le K. Cet écart des résultats du modèle doit être relativisée. En effet, les concentrations en K mesurées restent comprises dans l'enveloppe formée par les concentrations maximales et minimales mesurées. Par ailleurs, cet élément est présent en quantité 100 fois inférieure à celle des autres éléments modélisés.

Si l'on tient compte des pressions partielles mesurées sur le terrain, soit de $P_{O_2} = 16\%$ et $P_{CO_2} = 3\%$, alors un simulateur représentant le bassin Sud par une seule entité formée de trois mélangeurs parfaits en parallèle permet de modéliser les concentrations des éléments majeurs dans l'eau au point de débordement. L'approche des RER (Réacteurs En Réseau) est donc applicable à l'échelle d'un bassin minier. En effet, si la qualité de l'eau dans le réservoir minier ennoyé peut varier spatialement en fonction des roches avec lesquelles elle est en contact, la galerie de Moyeuvre, point de débordement, est un lieu de convergence de toutes les "eaux" du bassin. Elle assure ainsi la fonction de collecteur et de mélangeur des différentes "eaux" du réservoir minier.

Cependant, la représentation du bassin Sud par une seule entité ne permet de modéliser les concentrations qu'au point de débordement, et pas en des points à l'intérieur du bassin Sud. Pour tenter de préciser la distribution spatiale des concentrations, un modèle à plusieurs entités a été développé.

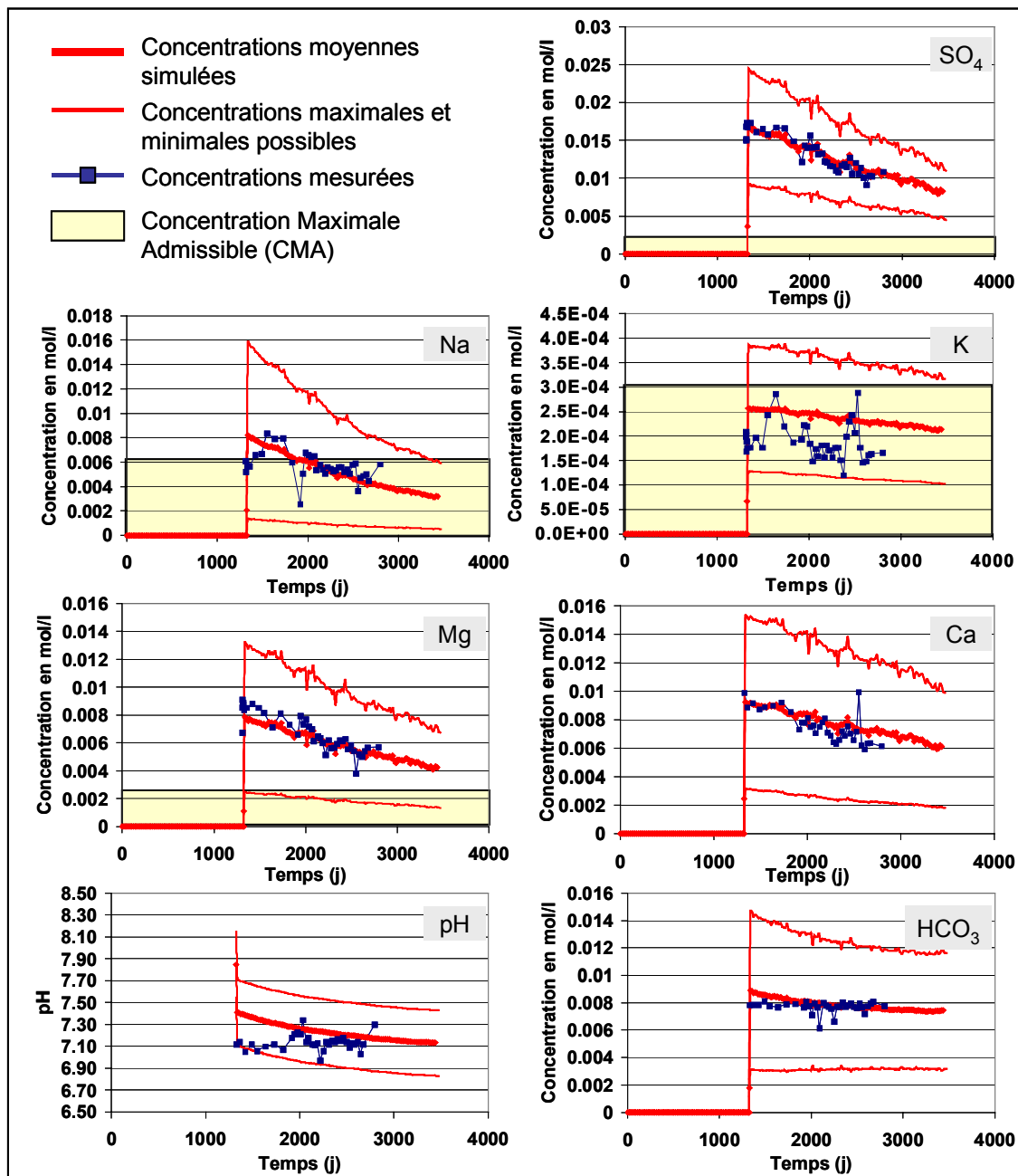


Figure 5.5. Concentrations simulées et concentrations mesurées (Vaute et al., 2003b) au point de débordement du bassin Sud par le modèle à une entité, avec $P_{O_2} = 16\%$ et $P_{CO_2} = 3\%$

2 - MODELE CONSTITUE DE CINQ ENTITES

2.1 - Schéma conceptuel et construction du modèle

2.1.1 - Définition des cinq secteurs et de leurs caractéristiques

Disposant d'un suivi de la qualité de l'eau dans cinq puits du bassin Sud, un simulateur plus détaillé est construit afin de voir si l'approche des RER permet de rendre compte de la variabilité spatiale des concentrations.

Le bassin Sud a été divisé en cinq secteurs (fig. 5.6) : Droitaumont, Paradis, Auboué, Roncourt-Joeuf et Moyeuvre. Leurs limites suivent les isohypses, i_G , du mur de la couche grise qui est considérée comme représentative de la topographie du fond de la mine (Bubenicek, 1970). Ainsi, un secteur dont le mur de la couche grise est plus profond que son voisin est supposé se remplir en premier lors de l'arrêt des pompes. Les secteurs de Moyeuvre et de Roncourt-Joeuf sont délimités par une faille d'orientation nord-est/sud-ouest. Les secteurs Z1 et Z2 définissent les zones du bassin Sud exploitées mais situées au-dessus de la côte de débordement du réservoir minier.

Chaque secteur est caractérisé par son volume total V_{secteur} et sa surface au sol relative S_{secteur} .

La surface au sol est l'aire du secteur. On considère que le débit d'alimentation du bassin minier est le résultat de l'infiltration des précipitations, et que (c'est une hypothèse) chaque secteur est alimenté proportionnellement à sa surface au sol. Le rapport de la surface au sol d'un secteur sur la surface totale du bassin Sud (158.651 km²) détermine une surface au sol relative de chaque secteur S_{secteur} , qui définit la part des précipitations infiltrées qui l'alimente (tableau 5.7) : $Q_{\text{secteur}} = S_{\text{secteur}} \times Q_e$, où Q_e est le débit d'alimentation du bassin Sud.

Tableau 5.7. Calcul des surfaces au sol relatives de chaque secteur

	Surface au sol (km ²)	Surface au sol relative S_{secteur} (%)
Droitaumont	32.18	20.28 %
Paradis	7.897	4.98 %
Aboué	24.43	15.40 %
Roncourt-Joeuf	28.05	17.68 %
Moyeuvre	26.29	16.57 %
Drainage 1	22.23	14.01 %
Drainage 2	17.574	11.08 %

Pour chaque secteur, la surface exploitée dans chaque couche sous forme de galeries ou avec foudroyage est calculée à partir des plans digitalisés (cf. §1). On en déduit, de la même manière que pour le bassin Sud dans son ensemble, la surface relative associée à chaque type d'exploitation (tableau 5.8, et détails des calculs en Annexe V). La proportion de surface exploitée sur chaque secteur (E_{secteur}) par rapport à la surface totale exploitée dans le bassin Sud ($E_{\text{totale}} = 138.648 \text{ km}^2$) donne une évaluation de la répartition des volumes exploités, et donc des volumes de roches extraits, dans chaque secteur. L'eau occupant les vides laissés par l'exploitation, on suppose que le volume d'eau total dans le bassin Sud se répartit en fonction de ce

pourcentage de la surface totale exploitée. On a donc : $V_{\text{secteur}} = \frac{E_{\text{secteur}}}{E_{\text{totale}}} \times 2.30 \cdot 10^8 \text{ m}^3$

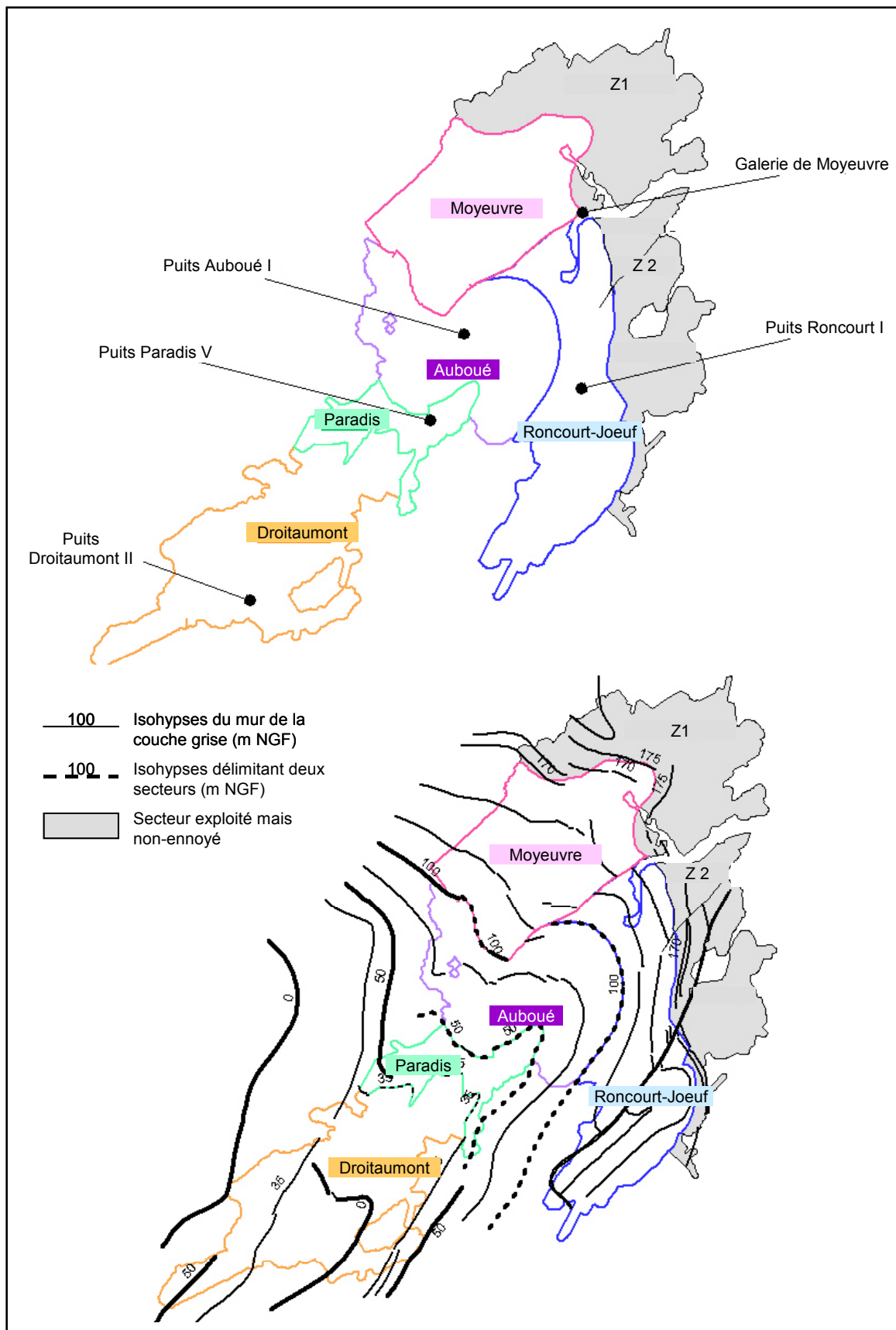


Figure 5.6. Délimitation des cinq secteurs du bassin Sud

Chaque secteur est modélisé comme une entité de 3 mélangeurs représentant chacun les différents types d'exploitation (cf. §1). On prend $P_{O_2} = 16\%$ et $P_{CO_2} = 3\%$.

Tableau 5.8. Calcul des surfaces relatives de chaque type d'exploitation et du volume d'eau dans chaque secteur

	Surface exploitée (km ²)				Surface relative de chaque type d'exploitation (%)			$\frac{E_{\text{secteur}}}{E_{\text{totale}}}$	$V_{\text{secteur}} \text{ (m}^3\text{)}$
	Galeries	Galeries à toit marneux	Zones foudroyées	Total exploité E_{secteur}	Galeries	Galeries à toit marneux	Zones foudroyées		
Droitaumont	15.23	1.494	10.352	27.076	56.25 %	5.52 %	38.23 %	19.53 %	$4.49 \cdot 10^7$
Paradis	3.720	2.224	3.792	9.736	38.20 %	22.84 %	38.95 %	7.02 %	$1.62 \cdot 10^7$
Auboué	14.835	5.381	8.491	28.707	51.68 %	18.74 %	29.58 %	20.70 %	$4.76 \cdot 10^7$
Roncourt-Joeuf	4.697	10.584	19.904	35.185	13.35 %	30.08 %	56.57 %	25.38 %	$5.84 \cdot 10^7$
Moyeuvre	15.154	6.854	15.936	37.944	39.94 %	18.06 %	42.00 %	27.37 %	$6.29 \cdot 10^7$

2.1.2 - Schéma conceptuel de fonctionnement et construction du modèle

Le fonctionnement hydrologique du bassin Sud peut se schématiser en quatre phases (fig. 5.7 à 5.10). Le secteur de Droitaumont est le plus profond ($0 \text{ m NGF} < i_g < 35 \text{ m NGF}$). Au début de l'envoyage, toute l'eau qui alimente le bassin est drainée vers ce secteur qui se remplit progressivement. On fait l'approximation que le temps de transfert de l'eau d'un secteur vers Droitaumont est suffisamment court pour ne pas entraîner de modifications de sa composition chimique. Le débit d'alimentation de Droitaumont est donc égal à Q_e et la composition chimique de l'eau qu'il reçoit est celle de l'eau du Dogger (fig. 5.7). Durant cette phase, le débit d'alimentation des autres secteurs est considéré comme nul.

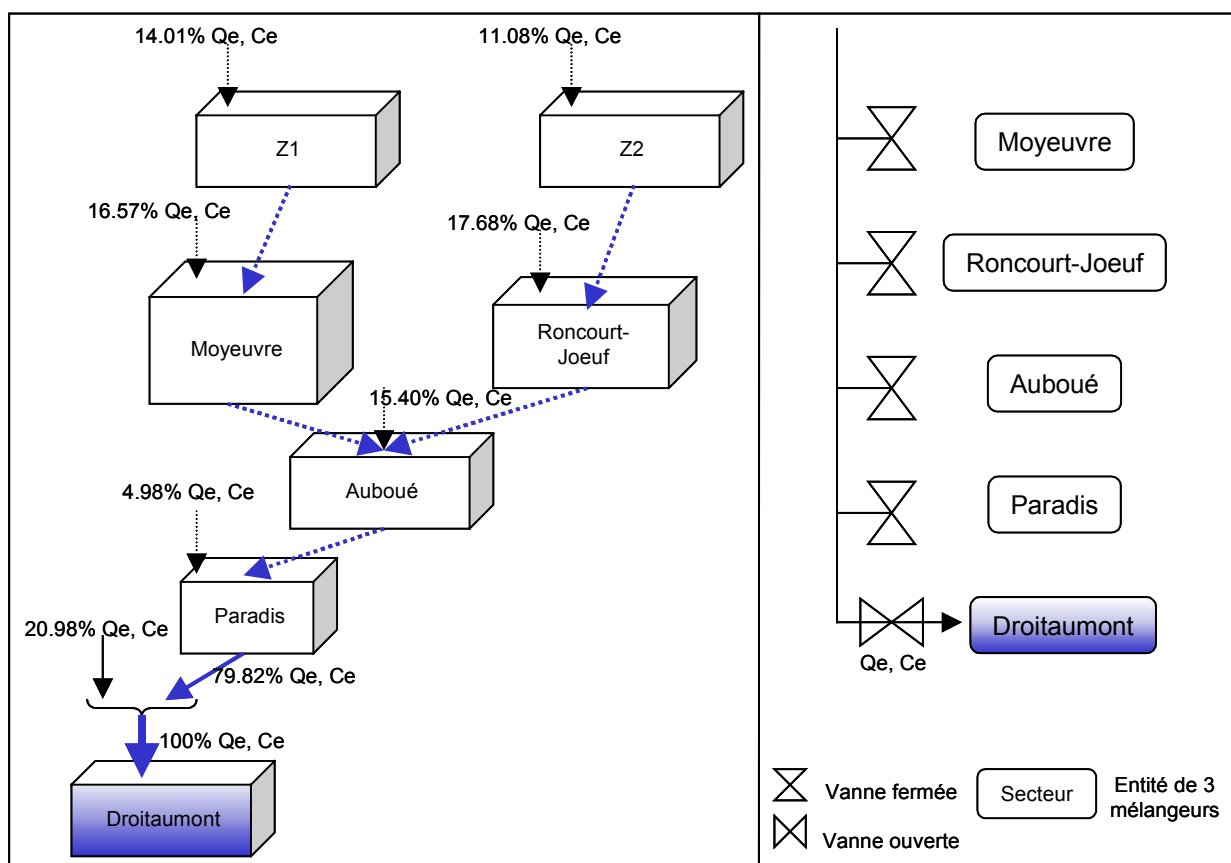


Figure 5.7. Première phase de fonctionnement du bassin Sud : Remplissage de Droitaumont

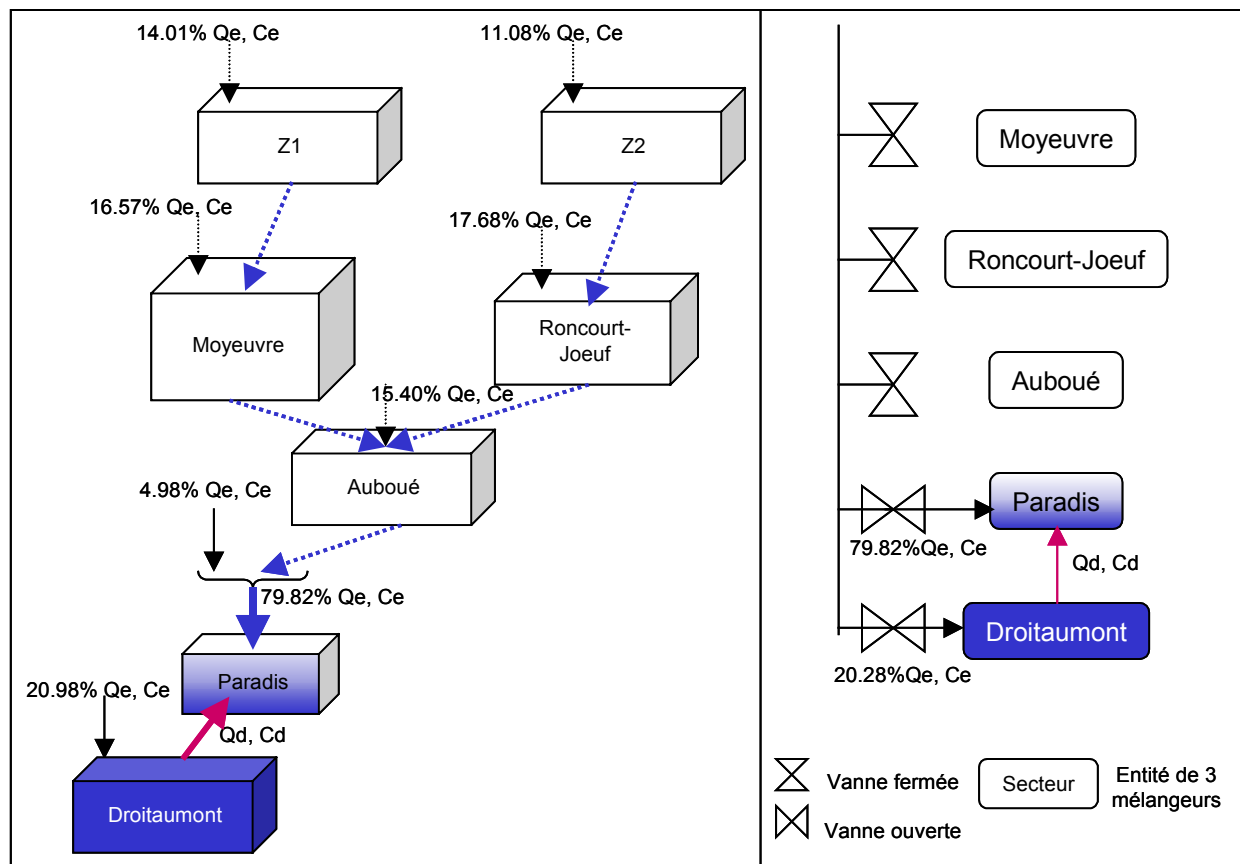


Figure 5.8. Deuxième phase de fonctionnement du bassin Sud : Remplissage de Paradis

Lorsque le réservoir de Droitaumont est plein, il déborde dans le secteur adjacent : Paradis ($35 \text{ m NGF} < i_g < 50 \text{ m NGF}$). Durant cette période, le réservoir de Droitaumont est alimenté par la part des précipitations qu'il reçoit sur sa surface, soit $20.28\%Q_e$ (fig. 5.8). Le secteur de Paradis draine le reste des flux alimentant la mine. Paradis est donc alimenté d'une part, par l'eau drainée soit : $100\% - 20.28\% = 79.82\%$ de Q_e , à la composition de l'eau du Dogger, et par l'eau de débordement de Droitaumont de concentration C_d , et de débit $Q_d = 20.28\% Q_e$.

Une fois rempli, ce réservoir déborde dans celui d'Auboué ($50 \text{ m NGF} < i_g < 100 \text{ m NGF}$) au débit Q_p et avec les concentrations C_p (fig. 5.9). Pendant la phase de remplissage du réservoir d'Auboué, Paradis et Droitaumont continuent d'être alimentés par la pluie qu'ils reçoivent sur leur surface, tandis qu'Auboué draine le reste de l'eau qui alimente le bassin soit 74.84% de Q_e , à la composition de l'eau du Dogger. Droitaumont continue de déborder dans Paradis. Les entités sont donc organisées en série.

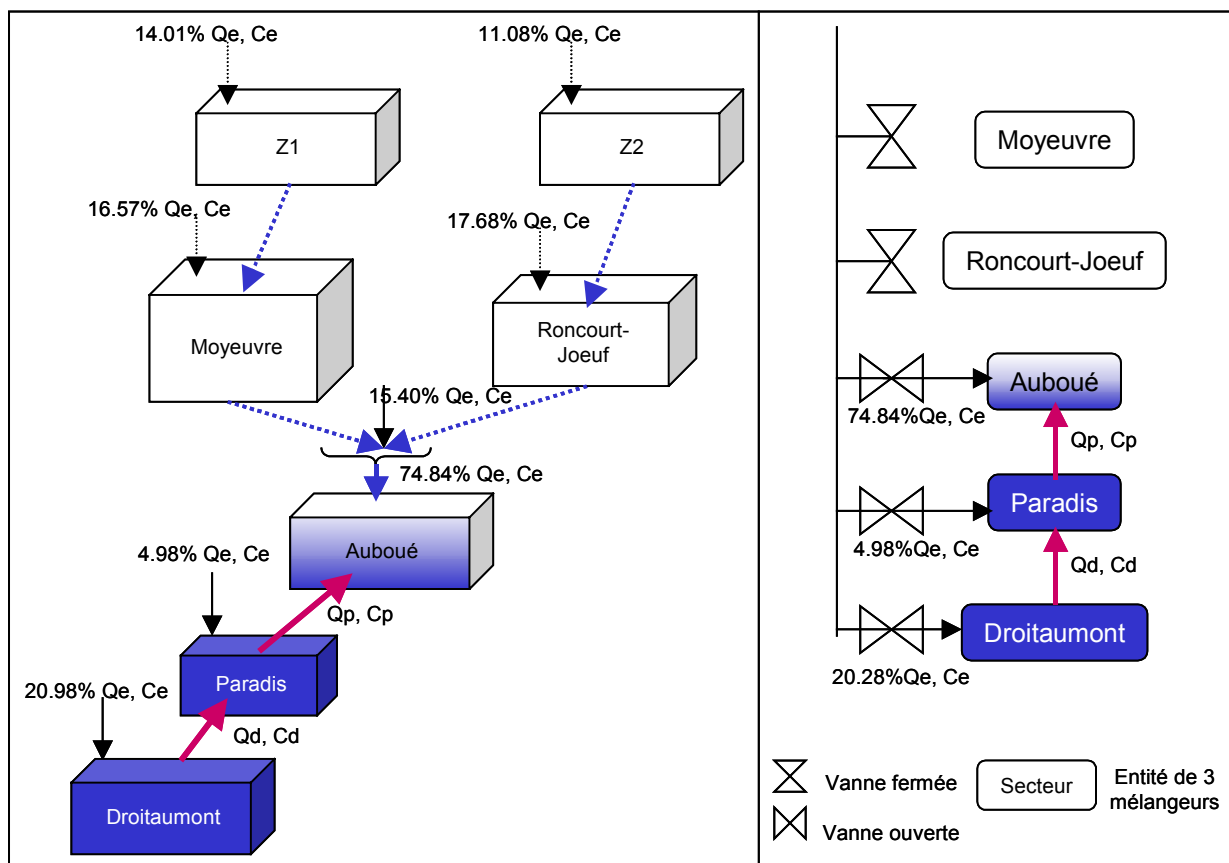
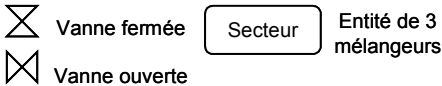


Figure 5.9. Troisième phase de fonctionnement du bassin Sud : Remplissage d'Auboué

Les secteurs de Moyeuve et de Roncourt-Joeuf sont situés à la même profondeur. Ils vont donc commencer à se remplir en même temps, lorsque Auboué déborde (fig. 5.10). Ils sont alors alimentés par les précipitations qu'ils reçoivent sur leur surface, mais également sur la surface des secteurs miniers situés plus haut, au-dessus de la côte de débordement du bassin Sud : Z1 alimente le secteur de Moyeuve et Z2 celui de Roncourt-Joeuf. Les fuites observées sur le terrain sont représentées comme un débit de sortie imposé (Q_{fuites}) au secteur de Roncourt-Joeuf, puisqu'elles apparaissent en grande partie sur la rive sud-ouest de l'Orne. Le débit de débordement du secteur d'Auboué Q_a est réparti entre Moyeuve et Roncourt-Joeuf proportionnellement à leur volume respectif (tableau 5.7). Moyeuve reçoit ainsi : $\frac{6.29}{(5.84 + 6.29)} = 51.89\%$ de Q_a et Roncourt-Joeuf

$\frac{5.84}{(5.84 + 6.29)} = 48.11\%$ de Q_a . Une fois plein, Roncourt-Joeuf débordera dans le réservoir de Moyeuve avec un débit Q_r et une concentration C_r , et Moyeuve débordera à son tour au point de débordement : la galerie de Moyeuve avec un débit Q_m et une concentration C_m . On aura alors $Q_m = Q_e - Q_{fuites}$.



2.2 - Résultats

La figure 5.11 présente les concentrations simulées des ions majeurs dans le tunnel de Moyeuve. Quel que soit l'élément considéré, l'ordre de grandeur des concentrations dans l'eau est reproduit par le simulateur : les concentrations mesurées sont comprises entre les concentrations maximales et minimales possibles.

Les réactions à l'origine de la mise en solution de Na, K et Mg sont des réactions d'échanges cationiques rapides. Les concentrations de l'eau en ces éléments traduisent donc l'état d'équilibre entre l'eau et la roche. L'entité de Moyeuve possède à peu près les mêmes proportions de zones foudroyées, de galeries et de galeries à toits marneux que le bassin Sud considéré dans son ensemble. Ainsi, l'équilibre entre l'eau et les roches de ce secteur conduit aux mêmes concentrations que pour la simulation à une seule entité et explique le fait que, comme dans le premier type de simulation, les concentrations de Na, K et Mg soient bien reproduites. Le pH et les concentrations en HCO_3 sont contrôlés principalement par la pression partielle en CO_2 . Ces paramètres étant identiques à la précédente simulation, il est normal que le simulateur à cinq entités permette de reproduire ces deux caractéristiques de la composition de l'eau. La dissolution du gypse est une réaction plus lente, dont la cinétique est le principal facteur de contrôle des concentrations à l'échelle de temps de nos simulations. Elle produit du SO_4 et du Ca. Aussi, le fait que l'entité de Moyeuve soit alimentée par l'eau de débordement des autres réservoirs, concentrée en SO_4 et Ca, explique la légère surestimation des concentrations en Ca et SO_4 .

- 167 -

Cependant, les autres concentrations (Na, K et Mg) sont alors moins bien estimées.

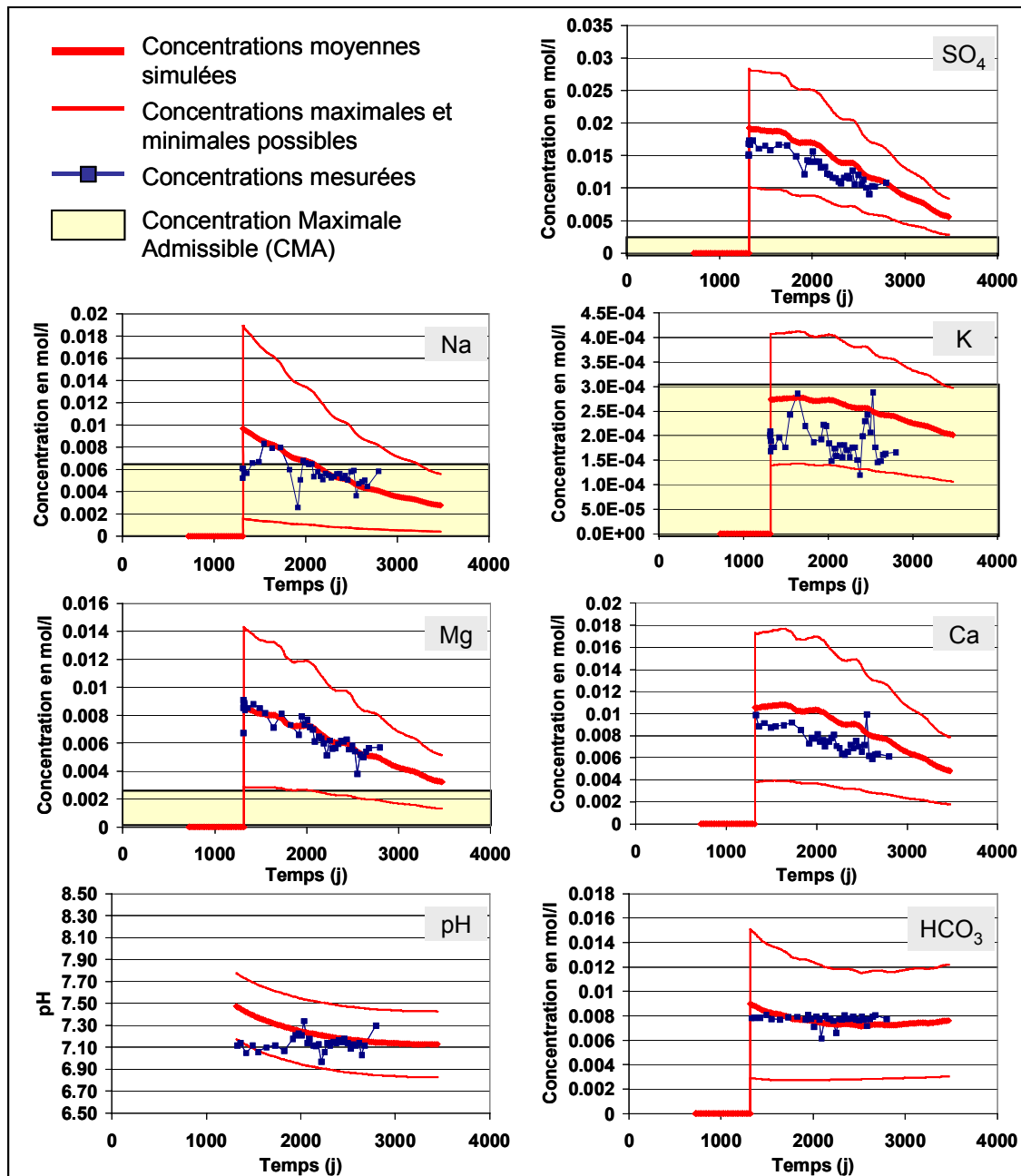


Figure 5.11. Résultat de la simulation à cinq entités du bassin Sud : évolution des concentrations dans le tunnel de Moyeuve

2.2.2 - Evolution des concentrations aux différents puits du bassin Sud

Les concentrations simulées dans un secteur sont celles calculées dans l'entité à tout instant. Elles sont nulles uniquement quand le volume d'eau contenu dans le réservoir est nul. Ainsi, leur augmentation marque le début du remplissage du secteur. Certaines analyses de la qualité de l'eau dans les puits ont été effectuées avant le remplissage du réservoir : l'eau drainée dans les galeries était captée en profondeur par ces puits. L'augmentation des concentrations marque alors le début du remplissage aux environs du puits.

• Droitaumont

Les concentrations mesurées dans le puits de Droitaumont en SO_4 , Mg, Ca et HCO_3 sont comprises dans l'enveloppe formée par les concentrations maximale et minimale possibles simulées (fig. 5.12). Leur ordre de grandeur est bien reproduit par le modèle. Cependant, on note une sous-estimation d'environ 30% de la

concentration en SO_4 , et des concentrations en Mg et Ca. Le K et le pH sont surestimés, et le Na est largement sous-estimé puisque les concentrations mesurées se situent nettement en dehors de l'enveloppe de celles simulées.

Le puits de Droitaumont se situe au Sud du secteur que nous avons délimité. Or, si l'on compare sa position à la répartition des zones foudroyées (fig. 5.3), on remarque qu'il se situe en bordure de zone foudroyée. La répartition des différents types d'exploitation n'étant pas homogène sur le secteur, on peut supposer que l'eau captée au puits de Droitaumont n'est pas représentative de toute l'eau du secteur tel qu'il a été défini. L'approche du mélangeur parfait s'affranchit de toute notion de spatialisation de la qualité de l'eau sur un secteur. Mais si le puits de Droitaumont ne capte que l'eau située à proximité, le secteur que nous avons défini est trop grand pour permettre une bonne reproduction des concentrations mesurées dans le puits.

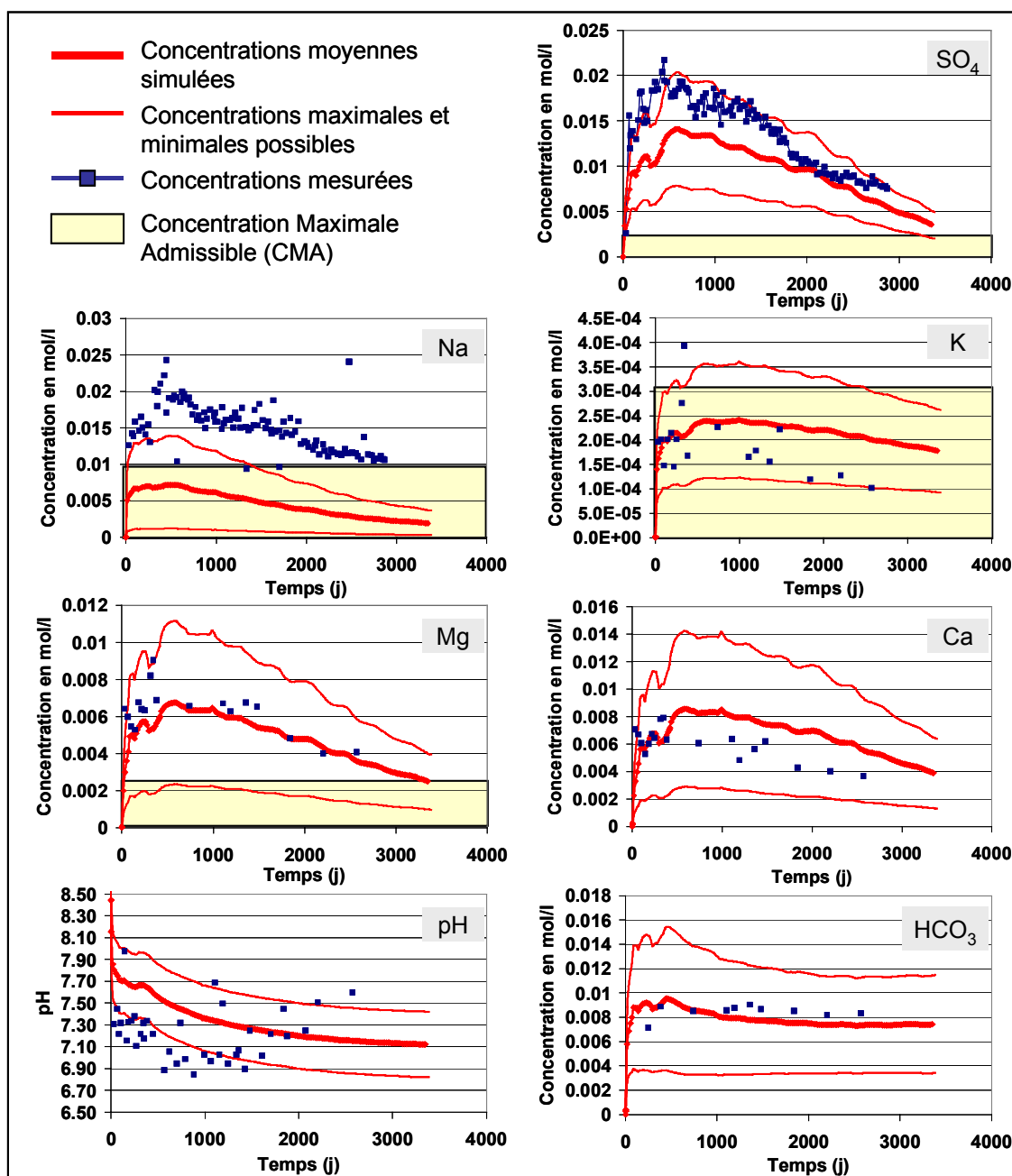


Figure 5.12. Concentrations simulées dans le secteur de Droitaumont et concentrations mesurées dans le puits Droitaumont II

Paradis

Le puits de Paradis est situé sur la bordure nord du secteur correspondant. On peut donc supposer que l'eau qu'il capte est le résultat du mélange de toute l'eau située dans son secteur, et que l'approche du mélangeur parfait permet une représentation correcte de la qualité de son eau.

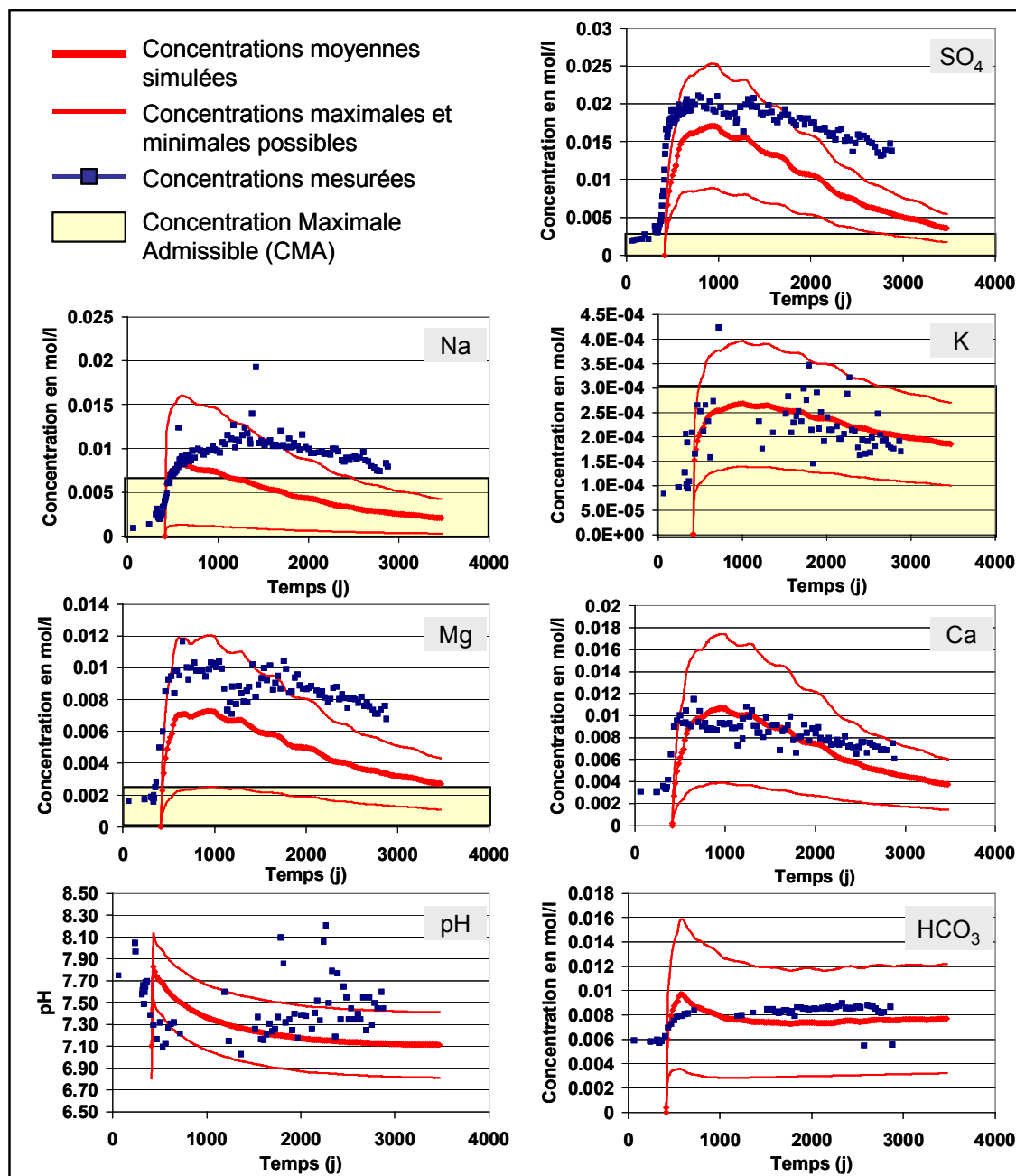


Figure 5.13. Concentrations simulées dans le secteur de Paradis et concentrations mesurées dans le puits Paradis V

Cependant, la comparaison des concentrations calculées et observées (fig. 5.13) révèle une mauvaise estimation de l'évolution à long terme (après 1000 jours) de la qualité de l'eau, en plus d'une sous-estimation des concentrations en Mg. En effet, les concentrations mesurées dans le puits n'ont que très peu tendance à décroître au fur et à mesure du lessivage du bassin minier. Il est possible que le puits de Paradis soit localisé dans une zone d'eau morte, à l'écart des circulations majeures d'eau. En effet, si l'on reprend les cartes d'exploitation de la figure 5.3, on remarque qu'il est situé dans une zone foudroyée où les couches grise, jaune et rouge ont été exploitées. Or, si une continuité d'exploitation apparaît dans la couche grise avec les concessions voisines, l'exploitation des deux autres niveaux est locale. On peut alors supposer que la discontinuité de l'exploitation se traduit par une discontinuité des conductivités hydrauliques et donc des lignes

de courant. L'eau captée au puits de Paradis ne serait donc pas représentative du mélange de l'eau du secteur.

- **Auboué**

Peu d'analyses sont disponibles sur le puits d'Auboué, notamment concernant les éléments K, Mg, Ca et HCO_3 . Il est ainsi délicat de conclure sur l'adéquation du modèle avec les concentrations observées pour ces éléments. Le pH et l'ordre de grandeur des concentrations en SO_4 et Na, plus souvent analysés, sont bien reproduits (fig. 5.14). On note cependant de fortes fluctuations des concentrations mesurées qui correspondent aux périodes de fortes pluies. Une mauvaise étanchéité de la maçonnerie pourrait entraîner un mélange local dans le puits lors de précipitations importantes. L'eau captée au puits d'Auboué semble très sensible aux variations du débit d'alimentation du bassin Sud, ce dont le simulateur ne rend pas compte.

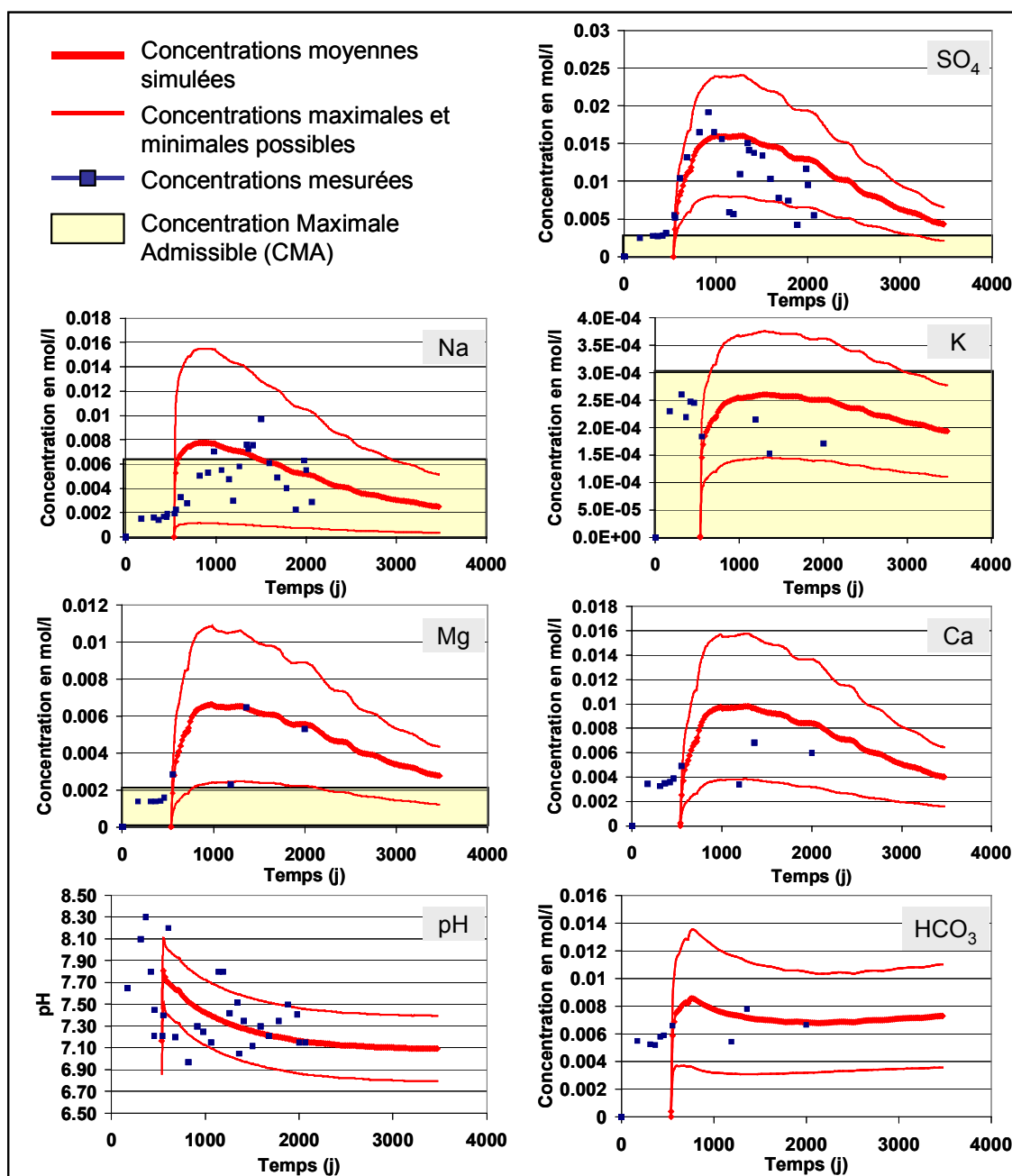


Figure 5.14. Concentrations simulées dans le secteur d'Auboué et concentrations mesurées dans le puits d'Auboué I

- **Roncourt-Joeuf**

Deux remarques peuvent être émises concernant la simulation des concentrations dans le secteur de Roncourt-Joeuf (fig. 5.15). (i) Un décalage dans le temps apparaît entre l'augmentation des concentrations simulées et observées. Les concentrations simulées augmentent après 800 jours environ, traduisant le début du remplissage du secteur de Roncourt-Joeuf. Dans le puits de Roncourt, les concentrations et le niveau piézométrique augmente vers 1000 jours. (ii) Par ailleurs, on note une sous-estimation des concentrations en SO_4 , Na, K et Mg.

Le secteur de Roncourt-Joeuf est un des plus vaste. Là encore, la localisation du puits peut expliquer les différences entre simulateur et terrain. De pendage nord-est/ sud-ouest, le secteur commence à se remplir en premier dans sa partie sud. Or le puits est situé plus au nord. L'eau ne l'atteindra donc que lorsqu'une partie du secteur sera déjà ennoyée. Par ailleurs, il est localisé dans une zone foudroyée. Comme pour le puits de Droitaumont, la répartition des types d'exploitation sur la totalité du secteur n'est peut-être pas représentative des zones où est captée l'eau du puits. En effet, le puits débouche dans une zone essentiellement foudroyée, ce qui pourrait expliquer les concentrations élevées qui y sont mesurées.

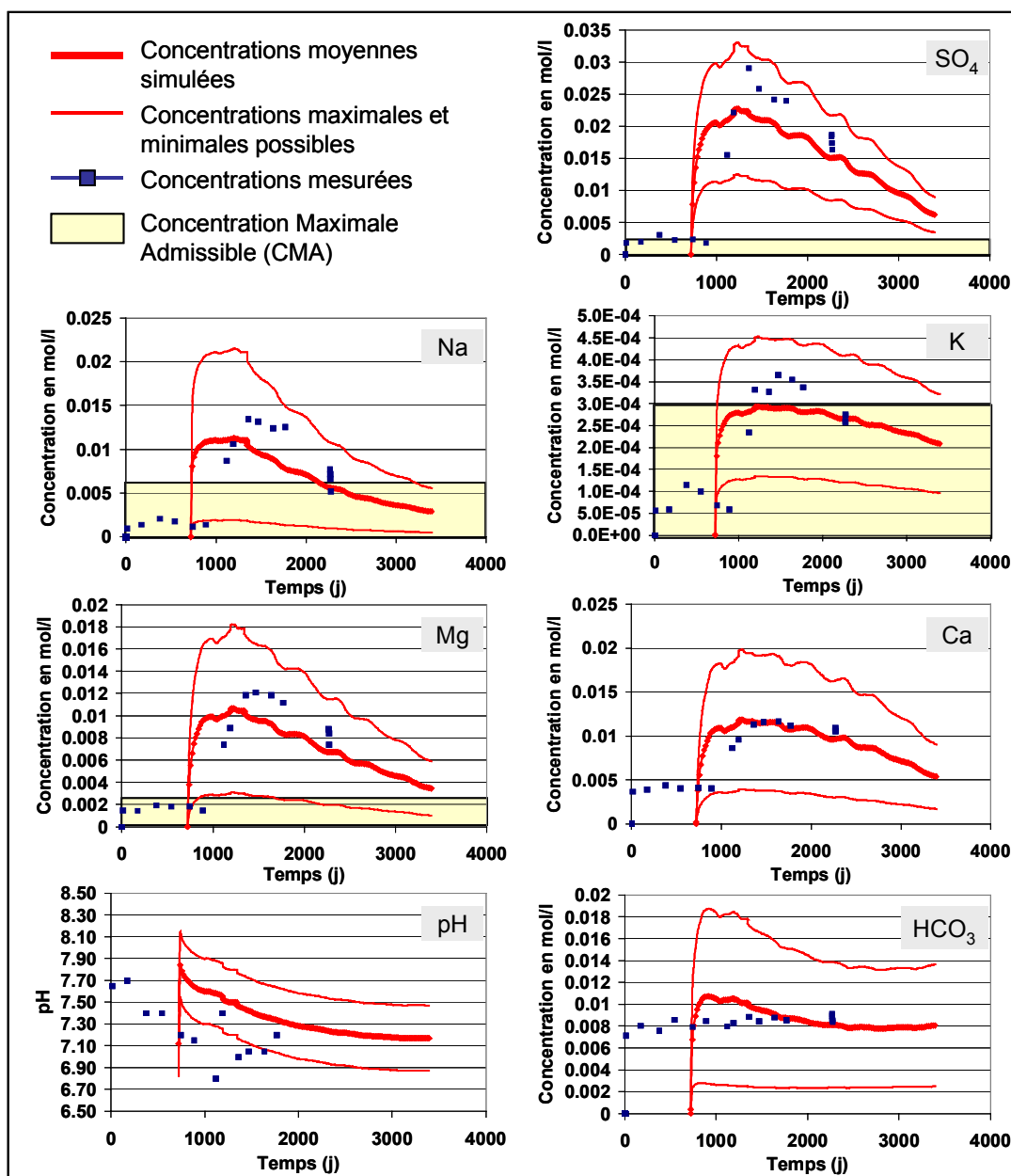


Figure 5.15. Concentrations simulées dans le secteur de Roncourt-Joeuf et concentrations mesurées dans le puits Roncourt I

3 - CONCLUSION

Pour tester l'applicabilité à l'échelle d'un bassin minier des modèles développés à partir des expériences de laboratoire, deux simulateurs ont été construits. Leur but est de représenter l'évolution des concentrations dans le bassin Sud de Briey, ennoyé depuis 1995 et sur lequel plusieurs points de surveillance de la qualité de l'eau sont disponibles.

Dans un premier temps le bassin Sud est modélisé comme une seule entité formée de trois mélangeurs en parallèle qui représentent les trois types d'exploitation – galeries, galeries à toit marneux et zones foudroyées. La proportion de chacune de ces zones est déterminée à partir de la digitalisation des plans miniers. En plus de nos travaux, les expériences d'Hervé (1980) et les observations de Bubenicek (1970) et Lopes (2002) sont utilisées pour caractériser les roches des exploitations du bassin Sud. En considérant les pressions partielles de gaz mesurées en différents points du bassin qui supposent un enrichissement en CO_2 le modèle permet alors de reproduire l'évolution des concentrations au point de débordement du bassin : le tunnel de Moyeuve.

Dans un second temps, le bassin Sud a été modélisé par cinq entités représentant cinq secteurs géographiques du bassin. Dans chacun de ces secteurs, un puits existe qui permet de comparer les résultats de cette approche "semi-spatialisée" avec des données de terrain. Cette simulation laisse entrevoir les limites de l'approche des RER à l'échelle d'un bassin minier : l'évolution de la qualité de l'eau dans chacun des puits n'est pas toujours reproduite par le simulateur, mais les ordres de grandeur des concentrations sont, sauf exception, bien estimés.

En effet, les secteurs qui ont été définis ont des dimensions importantes qui ne sont probablement pas représentatives des volumes d'eau influencés par les puits. Par ailleurs, il est possible qu'existent des zones d'eaux mortes où les circulations d'eau, et donc le "mélange", seraient limitées par des discontinuités hydrauliques. Pour affiner le modèle, il serait nécessaire de définir plus précisément l'organisation spatiale des flux. En l'absence de ces données complémentaires, le simulateur tel qu'il est n'est pas adapté à une modélisation plus "spatialisée" des concentrations des éléments en solutions.

Modéliser le bassin Sud comme une seule entité de trois mélangeurs en parallèle peut surprendre mais cela permet néanmoins une bonne représentation de l'évolution de la qualité de l'eau au point de débordement du bassin minier. Elle est rapide, simple à mettre en œuvre et, grâce aux résultats des expériences de laboratoire, ne nécessite que peu de données complémentaires. Un calage des paramètres F_g et M_R est pourtant indispensable et nécessite la connaissance préalable des concentrations en sortie du réservoir durant les premières années (2 ou 3). Le modèle pourrait ensuite être utilisé comme un outil prédictif pour déterminer l'évolution de la qualité de l'eau du point de débordement à long terme. Ce travail apporte, en plus du SO_4 , une estimation des concentrations des autres éléments majeurs dans l'eau du réservoir minier.

Le simulateur qui a été construit utilise des réactions chimiques cohérentes avec la minéralogie de la roche et les conditions de pression et de température du milieu naturel. Il permet une estimation de l'ordre de grandeur des concentrations de tous les éléments majeurs observés dans l'eau des mines du BFL. La prise en compte des éléments trace (e.g. : Zn , B , Mn) pourrait être envisagée. Les difficultés seraient alors d'identifier les minéraux sources de ces éléments, présents en faible quantité par rapport à la roche totale. Les perspectives à envisager pour améliorer ce simulateur concernant l'aspect hydraulique consistent à :

- définir les circulations d'eau au sein du bassin Sud,
- réaliser un modèle à plusieurs entités, dont les résultats pourront être comparés à ceux des puits miniers existants, et mettre ainsi en place un modèle "semi-spatialisé" adéquat,
- s'affranchir du système des "vannes" en automatisant les échanges d'eau entre réservoirs voisins en fonction de la hauteur d'eau contenue dans chaque entité.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Depuis une vingtaine d'années, l'abandon des mines de fer lorraines a entraîné un ennoyage progressif des anciens travaux miniers avec pour conséquences sur l'eau souterraine : une modification des écoulements et une dégradation de la qualité de l'eau. Dans ce contexte, notre travail avait pour objectifs de caractériser l'évolution de la qualité de l'eau souterraine pendant et après l'ennoyage, d'en déterminer les causes et de fournir les bases d'un outil d'aide à la gestion de l'eau.

A cet effet, 12 échantillons ont été prélevés dans le bassin Nord de Briey qui est le seul secteur du bassin ferrifère lorrain (BFL) non encore ennoyé en 2003. L'étude minéralogique de ces échantillons, prélevés au toit des couches minéralisées et sur les parements des travers-bancs, a permis de mettre en évidence deux groupes minéralogiques : les crassins et les intercalaires marneux. Les roches de ces deux groupes contiennent des carbonates, du quartz et de la goethite, mais celles des intercalaires marneux se distinguent par la présence supplémentaire de phyllosilicates, de pyrite et de gypse. Dans chaque groupe, les échantillons sont formés des mêmes minéraux mais dans des proportions variables, qui reflètent une roche de type détritique. Ces variations sont indépendantes de l'origine géographique des échantillons et rendent aléatoire l'extrapolation de la composition minéralogique quantitative d'un bloc rocheux à partir de ses voisins, même distants de quelques mètres.

Des dispositifs expérimentaux spécifiques, basés sur des techniques éprouvées, ont été utilisés. Des essais en réacteurs fermés ont été réalisés pour caractériser l'équilibre chimique eau-roche, tandis que des expériences de lessivage en colonne avaient pour objet de définir l'évolution de la qualité de l'eau en système ouvert. Différentes conclusions ont pu être tirées de ces essais :

- Le temps de contact entre l'eau et la roche doit être au minimum de 50 jours pour des roches de granulométrie comprise entre 5 et 10 mm pour que les réactions chimiques atteignent un état d'équilibre. Ainsi, le ruissellement rapide à travers les fractures en période d'exhaure ne permet pas à l'eau d'acquérir des concentrations en ions notables.
- Les deux groupes minéralogiques traduisent deux types de réactivités chimiques : les plus importantes modifications de la qualité de l'eau ont lieu lors de l'immersion des échantillons d'intercalaires marneux.
- Au contact des roches du BFL, l'eau se charge en SO_4 , Mg, Na, Ca, K et B, et, dans une moindre mesure, en Sr, Mn, et Cl. Son pH reste compris entre 7 et 8. Si cette augmentation des concentrations rend l'eau impropre à la consommation humaine en regard des Concentrations Maximales Admissibles (CMA), les éléments présents en excès ne sont, néanmoins, pas toxiques pour l'homme (cf. chap. 1). En Lorraine, le drainage minier est neutre. Ceci est un avantage puisque le drainage minier acide se traduit par des pH bas qui favorisent la mise en solution de métaux lourds toxiques pour l'homme et l'environnement.
- les expériences de lessivage montrent que la pollution engendrée par l'ennoyage des roches du BFL décroît au fur et à mesure du renouvellement de l'eau du réservoir. Les masses totales d'éléments extractibles sont donc finies et la pollution générée par l'ennoyage n'est pas pérenne.
- L'oxydation de la pyrite est limitée par l'ennoyage : l'eau constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène. Le SO_4 en solution provient essentiellement de la dissolution du gypse. Ce gypse est néoformé lors de la période d'exploitation : il est le produit des réactions conjuguées d'oxydation de la pyrite et de dissolution des carbonates.

A partir des données bibliographiques et expérimentales disponibles, un modèle chimique cinétique a ensuite été construit. Il permet de reproduire les concentrations observées à l'issue des essais en réacteurs fermés. Intégré dans un modèle de mélangeur parfait, il permet de simuler toute la gamme de pH et de concentrations en SO_4 , Ca, Mg, Na, K, Sr et Si observées dans l'eau lors des expériences de lessivage en colonne. La construction de ce simulateur nous a permis de compléter et de détailler le scénario expliquant l'évolution de la chimie de l'eau lors de sa mise en contact avec les intercalaires marneux du BFL :

- Pendant l'exploitation, le milieu est aéré et oxydant. La présence conjuguée d'eau et d'oxygène entraîne l'oxydation de la pyrite. La dissolution de carbonates (calcite, ...) tamponne l'acidité produite par cette première réaction et conduit à la précipitation de sulfates tels que le gypse (ou la

célestite).

- Parallèlement, les baisses locales de pH occasionnées par l'oxydation de pyrite provoquent une dissolution lente d'albite, de clinocllore, de microcline et d'illite. Les ions Na^+ , Mg^{2+} , et K^+ libérés par ces réactions se fixent à la surface des oxy-hydroxydes de fer ou de la matière organique sous forme échangeable (e.g. : Appelo et al., 1998).
- A l'arrêt des pompages d'exhaure, le niveau piézométrique augmente et l'eau ennoie la mine. La dissolution du gypse néoformé entraîne la mise en solution de SO_4 et de Ca, celle de la célestite constitue la principale source de Sr.
- Le Ca produit par la dissolution du gypse s'échange avec les ions Mg^{2+} , Na^+ , K^+ et H^+ sur les sites d'échanges cationiques. Il précipite également sous forme de calcite. Le jeu de ces réactions, auquel s'ajoute la dissociation du CO_2 dissous, contrôle les concentrations en Ca, Mg, Na, K, HCO_3 et H dans l'eau.

Basés sur ces données, trois simulateurs globaux ont été construits : le premier représente les crassins, le deuxième les toits marneux de couches minéralisées et le troisième les roches situées au milieu de l'intercalaire marneux et prélevées sur les parements des travers-bancs. Les expériences de laboratoire ont à nouveau été modélisées avec ces trois simulateurs et, pour chaque groupe d'échantillons, l'écart maximal entre les concentrations moyennes simulées et les concentrations mesurées a été déterminé. Cet écart est utilisé pour associer, à toute concentration moyenne simulée, une valeur maximale et une valeur minimale possible. Ainsi, si un nouvel échantillon est prélevé dans la mine, on peut supposer que les concentrations de l'eau lors de son lessivage seront comprises entre ces valeurs limites.

Pour tester l'applicabilité de l'approche des RER à l'échelle d'un bassin minier, les concentrations au point de débordement du bassin Sud de Briey ont été simulées. Dans un premier temps, le bassin Sud a été modélisé par une seule entité de trois mélangeurs parfaits en parallèle, représentant les trois types d'exploitations minières rencontrés sur le bassin. Les pressions partielles en gaz P_{O_2} et P_{CO_2} sont considérées égales aux pressions partielles mesurées sur le terrain dans les puits et les galeries, soit $\text{P}_{\text{O}_2} = 16\%$ et $\text{P}_{\text{CO}_2} = 3\%$. Après un calage de la concentration en SO_4 sur les premières années de débordement, ce simulateur permet de reproduire les concentrations non seulement en SO_4 , mais également en Ca, Mg, Na, K, HCO_3 et le pH au point de débordement, le tunnel de Moyeuve. On peut donc supposer que les échantillons prélevés dans le bassin Nord sont représentatifs de l'ensemble des formations auxquelles ils appartiennent. Par ailleurs, ce modèle offre des perspectives pour déterminer, après calage sur les premières années de débordement, l'évolution future de la qualité de l'eau au point de débordement.

Enfin, un modèle plus détaillé, à cinq entités, a été construit. Chaque entité représente un secteur géographique du bassin Sud où un puits existe. L'évolution des concentrations mesurées dans l'eau de ces puits n'est pas toujours correctement reproduite. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer, indépendamment ou conjointement, ce résultat :

- La zone d'influence de chaque puits est plus petite que le secteur géographique qui lui est associé. Ainsi, les proportions de chaque type d'exploitations dans le secteur ne sont peut-être pas représentatives de celles aux environs du puits.
- L'organisation des circulations d'eau n'est pas prise en compte dans ce modèle : si le puits est localisé dans une zone d'eau morte, l'eau qu'il capte ne sera pas le résultat du mélange des eaux du secteur comme l'implique la représentation du mélangeur parfait.
- La dispersion des concentrations obtenues avec des échantillons d'un même groupe a pu être sous-estimée du fait du faible nombre de prélèvements effectués. Les concentrations maximales et minimales seraient respectivement sous-estimées et surestimées.

Il est surprenant de constater que le comportement d'une colonne de lessivage de 50 cm de hauteur ou d'un bassin minier de 140 km² soit assimilable à celui d'un mélangeur parfait. En effet, dans les colonnes, les essais de traçage ont mis en évidence une réponse quasi immédiate à l'injection d'eau du Dogger en sortie du système. Ce phénomène est difficilement explicable, et nous n'avons pu que constater que ce comportement était assimilable à celui d'un mélangeur parfait. A l'échelle du bassin minier, on peut supposer que le tunnel de

débordement joue le rôle de collecteur des eaux de son environnement immédiat, et qu'un mélange s'y produit. Pourtant le modèle à une entité va plus loin puisqu'il assimile l'ensemble du bassin à un mélangeur. Il considère ainsi que toute l'eau du système s'homogénéise immédiatement. Si le suivi de la qualité de l'eau dans les cinq puits miniers montre que cette approximation n'est pas toujours valable, il n'en reste pas moins que l'approche permet de reproduire l'évolution de la qualité de l'eau au point de débordement, et offre des perspectives pertinentes pour modéliser l'évolution à long terme de la qualité de l'eau au point de débordement.

Les limites principales de ce travail sont liées au faible nombre d'échantillons utilisés pour caractériser la minéralogie et la réactivité des roches du BFL. En effet, les simulateurs globaux et les concentrations maximales et minimales qui leur sont associées, reposent sur le postulat que ces échantillons sont représentatifs des niveaux stratigraphiques auxquels ils appartiennent. Statistiquement, au moins 600 échantillons par intercalaires marneux seraient nécessaires pour valider cette hypothèse, uniquement sur le bassin Nord de Briey et sur ce groupe de roche. Si une telle campagne est possible sur ce secteur, elle est néanmoins difficilement envisageable dans les zones déjà ennoyées comme les bassins Sud et Centre. La représentation de ces bassins repose donc sur des hypothèses qui ne peuvent pas être validées avec certitude.

D'un point de vue expérimental, des prélèvements de roches et des expériences complémentaires pourraient être envisagés pour compléter les données actuellement disponibles.

D'un point de vue simulation, nous pouvons envisager les perspectives suivantes :

- confirmer les résultats obtenus par la simulation à une entité du bassin Sud en appliquant le modèle au bassin Centre de Briey, abandonné depuis 1993
- définir les circulations d'eau au sein du bassin Sud afin de réaliser un modèle à plusieurs entités, dont les résultats pourront être comparés à ceux des puits miniers existants, et mettre ainsi en place un modèle "semi-spatialisé" adéquat,
- s'affranchir du système des "vannes" en automatisant les échanges d'eau entre réservoirs voisins en fonction de la hauteur d'eau contenue dans chaque entité,
- et, à terme, simuler l'évolution des concentrations dans le bassin Nord de Briey.

On notera pour conclure que si les simulateurs construits au cours de cette thèse sont spécifiques aux roches du BFL, la méthodologie qui a été employée pour construire ces modèles peut être applicable sur d'autres sites miniers.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS R., YOUNGER P.L., (2001) - A strategy for modelling ground water rebound in abandoned deep mine systems, *Groundwater*, Vol. 39, No 2, p. 249-261
- AHONEN L., TUOVINEN O.H., (1995) - Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors, *Hydrometallurgy*, Vol. 37, p. 1-21
- ALLISON J., BROWN D., NOVA-GRADAC J., (1990) - MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems : Version 3.0 user's manual. US *Environmental Protection Agency, Athens*.
- ALTMANN S. (1995) - Measurement and modeling approaches for solving water pollution problems related to mining activities. *Mineral Deposits, Pasava, Kribek & Zak eds. Balkema, Rotterdam ISBN 90 5410550 X*, p. 3-9.
- APPELO C. A. J., VERWEIJ E., SCHÄFER H., (1998) - A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand. *Applied geochemistry*, Vol. 13, p. 257-268
- AUROY M., (2000) - Élaboration des schémas de procédés industriels. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 6 018*, 17 p.
- BANKS D., YOUNGER P. L., ARNESEN R. T., IVERSEN E. R. , BANKS S. B., (1997) - Mine-water chemistry : the good, the bad and the ugly, *Environmental Geology*, Vol. 32, p.157-174
- BAIN J.G., BLOWES D.W., ROBERTSON W.D., FRIND E.O., (2000) - Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 41, p. 23-47
- BAIN J.G., MAYER K.U., BLOWES D.W., FRIND E.O., MOLSON J.W.H., KAHNT R., JENKBALL U., (2001) - Modelling the closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 52, p. 109-135
- BALL J.W., NORDSTROM D.K., (1991) WATEQ4F - User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. *U.S. Geological Survey Open-File Report 90-129*, 185 p.
- BARANGER P., KERVÉVAN C. (1998) - SCS : Specific Chemical Simulators dedicated to chemistry-transport coupled modelling Part II - A simplified coupled modelling approach based on Networks of Chemical Reactors. *Goldschmidt Conference 1998, Toulouse, Mineralogical magazine*, Vol 62 A, p. 114-115.
- BELL F.G., BULLOCK S.E.T., HÄLBICH T.F.J., LINDSAY P., (2001) - Environmental impacts associated with an abandoned mine in the Witbank Coalfield, South Africa. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 45, p.195-216
- BELLALOU I., NKURUNZIZA G., BALLIVY G. (2002) - Caractérisation en laboratoire du potentiel expansif de granulats de remblais de fondation, *Canadian Geotechnical Journal*, Vol. 39, p. 141-148
- BERGER A.C., BETHKE C.M., KRUMHANS L.J., (2000). A process model of natural attenuation in drainage from historic mining district. *Applied Geochemistry*, Vol. 15, p. 655-666
- BOCHENSKA T., FISZER J., KALISZ M., (2000). Prediction of groundwater inflow into copper mines of the Lubin Glogow Copper District. *Environmental Geology*, Vol. 39, No 6, p. 587-594
- BRADY K.B.C., ROSE A.W., CRAVOTTA C.A., HELLIER W.W., (1997) - Bimodal distribution of pH in coal mine drainage (abst.). *Geol. Soc. of Amer., Abstracts with Programs*, Vol. 29, no. 1, p. 32.
- BROWN P.L., LOWSON R.T., (1997) - The use of kinetic modelling as a tool in the assesment of contaminant release during rehabilitation of a uranium mine, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 26, p. 27-34
- BRUNET J. -F., (2000) - Drainages Miniers Acides – Contraintes et Remèdes – Etat des connaissances. *Rapport BRGM/RP-50504-FR*, 299 p.
- BUBENICEK L., (1970) - Géologie du gisement de Fer de Lorraine. *Thèse d'Etat, Faculté des Sciences de l'Université de Nancy, N° d'enregistrement au CNRS : A.O. 3731*, 146 p.
- BURKE S.P., YOUNGER P.L., (2000) - Groundwater rebound in the South Yorkshire coalfield : a first approximation using GRAM model, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, Vol. 33, p.149-160
- BURBEY T.J., YOUNOS T., ANDERSON E.T., (2000) - Hydrologic analysis of discharge sustainability from an abandoned underground coal mine, *Journal of the American Water Resources Association*, Vol. 36, No 5, p. 1161-1172
- CHARGUERON C., (2003) - Caractérisation de la dispersion en colonne. Expérimentation et interprétation. *Rapport de DEA PAE3S, INPL*, 36 p. + Annexes

- CHEN M., SOULSBY C., YOUNGER P. L., (1999) - Modelling the evolution of minewater pollution at Polkemmet Colliery, Almond catchment, Scotland. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, Vol. 32, p. 352-362
- CHEVREL S., COURANT C., COTTARD F., COETZEE H., (2003) - Contribution de la très haute résolution spatiale à l'évaluation des risques environnementaux liés à l'arrêt des activités minières. Exemple du bassin aurifère du Witwatersrand (Afrique du Sud). *Actes du Colloque "Après-mine 2003"*, Nancy, 5-7 février 2003. CD ROM.11 p.
- CHOW V.T. (1964) - Handbook of applied hydrology, McGraw-Hill Book Company, pp13-12, 15-12.
- COLLON P., FABRIOL R., VAUTE L. (2000) - Simulation de l'évolution de la concentration en sulfate dans l'eau de la mine de fer de Saizerais (Lorraine). *Rapport BRGM/RP-50456-FR*, 86 p.
- COLLON P., FABRIOL R., VAUTE L., PINAULT J.-L., BUÈS M., (2002a) - Modelling changes in sulphate concentrations in discharge water from the abandoned iron mine of Saizerais. *Proceedings SWEMP 2002, R. Ciccu (Ed.), Digita univ, Cagliari Italy, October 7-10, 2002*, pp. 917-924.
- COLLON P., FABRIOL R., BUÈS M., (2002b) - Chemical evolution of groundwater due to iron mine flooding in a non-acidic producing environment. *Proceedings SWEMP 2002, R. Ciccu (Ed.), Digita univ, Cagliari Italy, October 7-10, 2002*, pp. 761-768.
- COLLON P., FABRIOL R. ET BUES M., (2003) - Variabilité minéralogique des intercalaires marneux du bassin ferrifère lorrain. Conséquences sur la qualité de l'eau dans la mine. *Colloque "Après-mine 2003"*, Nancy, 5-7 février 2003. CD ROM.14 p.
- CRAVOTTA C.A., III, DUGAS D.L., BRADY K.B.C., KOVALCHUK T.E., (1994) - Effects of selective handling of pyritic, acid-forming materials on the chemistry of pore gas and ground water at a reclaimed surface coal mine in Clarion County, PA, USA: *U.S. Bureau of Mines Special Publication SP 06A*, p. 365-374.
- DAGALLIER G., DEMASSIEUX L. (1992) - Contrôle des teneurs en Na des eaux des mines de fer de Lorraine. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t.314, Série II, p. 967-974
- DAGALLIER G., (1997) – Analyse des carottes des sondages SN1, SN2 et SN3 réalisés dans la formation aalénienne à Joeuf. *Rapport d'étude*.
- DONOVAN J. J., LEAVITT B., WERNER E., PERRY E., MCCOY K., (2000) - Long-term hydrogeological and geochemical response to flooding of an abandoned below-drainage Pittsburg coal mine, *West Virginia University*, 19 p.
- EARLE T., CALLAGHAN T., (1998) - Impacts of mine drainage on aquatic life, water uses, and man-made structure. , In: BRADY K.B.C., SMITH M.W., SCHUECK, J., (eds). *Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania: Harrisburg, Pa., Pennsylvania Department of Environmental Protection, 5600-BK-DEP2256*, p. 4.1-4.10
- EARY L.E., RUNNELLS D. D., ESPOSITO K. J., (2003) - Geochemical controls on ground water composition at the Cripple Creek Mining District, Cripple Creek, Colorado, *Applied Geochemistry*, Vol. 18, p. 1-24.
- EDWARDS K.J., BOND P.L., DRUSCHEL G.K., MCGUIRE M.M., HAMERS R.J., BANFIELD J.F., (2000) - Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California. *Chemical Geology*, Vol. 169, Issues 3-4, p. 383-397
- ELBERLING B., DAMGAARD L.R., (2001) - Microscale measurements of oxygen diffusion and consumption in subaqueous sulfide tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 12, p. 1897-1905
- FRITZ B., (1981) - Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg*, 174 p. + Annexes.
- GABORIAU H., (1997) - Rejet d'eaux acides en carrières de roches massives. Synthèse et recommandations. *Rapport BRGM R 39806*, 47 p.
- GRABOWSKI D., (2002) - Programme EAT-DRS-03 - Rapport de synthèse sur l'origine et les mécanismes de circulation des gaz dans les vieux travaux du bassin ferrifère lorrain. *GISOS, Rapport INERIS-DRS-02-25302/R04*, 15 p. + Annexes.
- GRGIC D., (2001) – Modélisation du comportement à court et long terme des roches de la formation ferrifère lorraine. *Thèse INPL*, 269 p.
- HAQUE K.E., (1992) – Amendments for the control of acid mine drainage. *Rapport CANMET MSL 92-14, Mineral Sciences Laboratories, Ottawa, Ontario*.
- HAUNS M., JEANNIN P.-Y., ATTEIA O., (2001) - Dispersion, retardation and scale effect in tracer breakthrough curves in karst conduits. *Journal of Hydrology*, Vol. 241, p. 177-193

- HERVE D., (1980) - Etude de l'acquisition d'une teneur en sulfate par les eaux stockées dans les mines de fer de Lorraine. *Thèse INPL*, 80 p. + Annexes
- HORNBERGER R. J., BRADY K. B. C., (1998) - Kinetic (Leaching) Tests for the Prediction of Mine Drainage Quality, *In: BRADY K.B.C., SMITH M.W., SCHUECK, J., (eds). Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania: Harrisburg, Pa., Pennsylvania Department of Environmental Protection, 5600-BK-DEP2256*, p. 7.1-7.54
- HUDSON-EDWARDS K.A., SHELL C., MACKLIN M.G., (1999) - Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, Vol. 14, p. 1015-1030
- JANG Y.-C., TOWNSEND T., (2001) - Sulfate leaching from recovered construction and demolition debris fines, *Advances in Environmental Research*, Vol. 5, p. 203-217
- JAUZEIN M., ANDRÉ C., MARGRITA R., SARDIN M., SCHWEICH D. (1989) – A flexible computer code for modelling transport in porous media : Impact. *Geoderma*, Vol. 44, p. 95-113
- JURJOVEC J., PTACEK C.J., BLOWES D.W., (2002) - Acid neutralisation mechanisms and metal release in mine tailings : A laboratory column experiment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, No. 9, p. 1511-1523
- KANIA T., (1998), Laboratory Methods for Acid-Base Accounting: an Update, *In: BRADY K.B.C., SMITH M.W., SCHUECK, J., (eds). Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania: Harrisburg, Pa., Pennsylvania Department of Environmental Protection, 5600-BK-DEP2256*, p. 6.1-6.9
- KANG Y. S., (1991) - Analyse des chroniques: Application à l'évolution temporelle de l'exhaure minière dans le bassin ferrifère lorrain. *Thèse INPL*, 167 p.
- KERVÉAN C., THIÉRY D., BARANGER P., (1998) - SCS : Specific Chemical Simulators dedicated to chemistry-transport coupled modelling Part III - Coupling of SCS with the hydro-transport modelling software MARTHE. *Goldschmidt Conference 1998, Toulouse, Mineralogical magazine*, Vol 62 A, p. 773-774.
- KIM H.W., (1964) - Vapor phase oxidation of pyrite. *M.S. The Ohio State University*.
- KIMMEL M., (2000) - Contribution à l'étude des circulations hydrauliques dans le bassin ferrifère lorrain. *Rapport INERIS-DRS-00-25302/R1*, 73 p.
- LABASTIE A., (2001) - Oxydation de la pyrite ; Mise en place d'un dispositif expérimental. *Rapport de DEA PAE3S, INPL*, 48 p.
- LANINI S., (1999) – Modélisation couplée chimie-transport. Etude bibliographique et théorique. *Rapport BRGM R 40879*, 47p.
- LEDOUX E., (1996) - Données et concepts utiles pour la gestion optimale de l'environnement hydrogéologique, aspect méthodologique, *Les Techniques*, Vol. 96 – Numéro spécial "Mines & Carrières", p. 11-13
- LE NIR M., (1973) - Exhaure des mines de fer du bassin lorrain (Synthèse des études réalisées à la date du 30 septembre 1973). *Rapport BRGM 73 SGN 320 NES*, 23 p.
- LIN C.-K., TRUJILLO E.M., WHITE W. W., (1997) - A three-dimensional, three-phase geochemical kinetic model for acid rock drainage. *4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, British Columbia, Canada, May 30 June-6*, 15 p.
- LOPES B., (2002) - Etude de l'environnement géologique du site pilote de Tressange. *GISOS, Rapport BRGM/RP-51707-FR*, 37 p.
- LUCAS Y., VAUTE L., (2001) - Modélisation hydrodynamique de l'ancienne mine de fer de Saizerais. *GISOS, Rapport BRGM/RP-51132-FR*, 69 p. + Annexes
- Mc KIBBEN M.A., BARNES H.L., (1986) - Oxidation of pyrite in low temperature acidics solutions : Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 50, p. 1509-1520.
- MADE B., CLEMENT A., FRITZ B., (1994) - Modeling mineral/solution interactions : The thermodynamic and kinetic code KINDIS. *Computers & Geosciences*, Vol. 20, Issue 9, p. 1347-1363.
- MASCHKE B., (1992) - Approche systémique des systèmes continus. Graphes de liaison. *Journées EEA-Electrotechnique, 26 et 27 mars 1992, Laboratoire d'Automatisme Industriel, Conservatoire National des Arts et Métiers*, 35 p.
- MAUBEUGE P. L., (1955) - Observations géologiques dans l'Est du bassin de Paris. *Thèse Doctorat Es Sciences*, Vol.1, 300 p.

- MAYO A. L., PETERSEN E. C., KRAVITS C., (2000) - Chemical evolution of coal mine drainage in a non-acid producing environment, Wasatch Plateau, Utah, USA, *Journal of Hydrology*, Vol 236, p. 1-16
- MOKHTARI M., MESBAH A., (1997) - Apprendre et maîtriser MATLAB. *Springer Verlag*, 730 p.
- MONTAGNE A., TINCELIN E., ASTIER J., VAROQUAUX J.L., (1992) - Les mines de fer de Lorraine. *Chambre syndicale des mines de fer de France, Paris*, p. 17; 43; 71-77; 243
- MONTERROSO C., MACIAS F., (1998) – Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain) : Composition and mineral Stability. *The Science of the Total Environment*, Vol. 216, p. 121-132.
- NEUMANN I., SAMI K., (2002) - Structural influence on plume migration from a tailings dam in the West Rand, Republic of South Africa, *In* : YOUNGER P.L., ROBINS N.S. (eds). Mine water Hydrogeology and Geochemistry, *Geological Society, London, Special Publications*, Vol. 198, p. 337-347
- NICHOLSON R.V., GILLHAM R.W., AND REARDON E.J., (1989) - Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution : 2. Rate control by oxide coatings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, p. 395-402.
- NORDSTROM D.K., (1982) - Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. *Acid Sulfate Weathering, Soil Sci. Soc. Amer., Spec. Publ.* 10. p. 37-56.
- NORDSTROM D.K., ALPERS C.N., PTACEK C.J., BLOWES D.W., (2000) - Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California. *Environment Science & Technology*, Vol.34, n°2, p. 254-258.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., (1999) - User Guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations*, Report 99-4259, 312 p.
- PICQUET I., (1995) - Techniques de stabilisation physico-chimique à base de liant hydraulique des résidus sulfurés arséniés. *Thèse INPL*, 93 p. + Annexes.
- PINAULT J-L. & BAUBRON J-C. (1996) - Signal processing of soil gas radon, atmospheric pressure, moisture, and soil temperature data : a new approach for radon concentration modelling. *Journal of geophysical research*, vol. 101, n° B2, p. 3157-3171.
- PINAULT J-L., PLAGNES V., AQUILINA L., BAKALOWICZ M., (2001) - Inverse modeling of the hydrological and the hydrochemical behavior of hydrosystems: Characterisation of karst system functioning. *Water Resources Research*, Vol. 37, no. 8, p. 2191-2204.
- PLUMMER L.N., JONES B.F., TRUESDELL A.H. (1976) - WATEQ A FORTRAN IV version of WATEQF, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. *US Geological Survey Water-Resources Investigations Report* 76-13, 61 p.
- PLUMMER L.N., PRESTEMON E.C., PARKHURST D.L (1994) - An interactive code (NETPATH) for modelling net geological reactions along a flow path Version 2.0. *US Geological Survey Water-Resources Investigations Report* 94-4196
- RAZOWSKA L., (2001) - Changes of groundwater chemistry caused by the flooding of iron mine (Czestochowa Region, Southern Poland), *Journal of Hydrology*, Vol. 244, p. 17-32
- ROSE A.W., CRAVOTTA C.A., III, (1998), Geochemistry of coal-mine drainage, *In*: BRADY K.B.C., SMITH M.W., SCHUECK, J., (eds). Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania: Harrisburg, Pa., *Pennsylvania Department of Environmental Protection*, 5600-BK-DEP2256, p. 1.1-1.22
- ROUSSEL C., BRIL H., FERNANDEZ A., (1999) - Evolution of sulphides-rich mine tailings and immobilization of As and Fe – Evolution des stériles miniers riches en sulfures et immobilization de As et Fe. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes*, Vol. 329, p. 787-794
- SALOMONS W., (1995) - Environmental impact of metals derived from mining activities : processes, prediction, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 52, p. 5-23.
- SASMOJO S., (1969) - Oxidation Kinetics of pyrite materials in aqueous media. *Ph. D. Dissertation, the Ohio State University*
- SCHMITT J.M., COMBES P., (1996) - Impact hydrogéologique et hydrochimique de l'abandon d'une mine métallique. Cas de Largentière (Ardèche, France), *Les Techniques*, Vol. 96 – Numéro spécial "Mines & Carrières", p. 38-47.
- SINGER P.C., STUMM W., (1970) - Acidic Mine drainage : The rate determining step. *Science* 167 (3921), p. 1121-1123.
- SMITH E.E., SHUMATE K.S., (1970) - Sulfide to sulfate reaction mechanism. *Water pollution control research series, report 14 010 FPS. DAST-40*, 110 p.

- SMITH M. W., BRADY K. B. C., (1998) - Alkaline addition, In: BRADY K.B.C., SMITH M.W., SCHUECK, J., (eds). Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania: Harrisburg, Pa., *Pennsylvania Department of Environmental Protection*, 5600-BK-DEP2256, p. 13.1-13.13
- STEFFEN, ROBERTSON, KIRSTEN (B.C.) INC., en association avec NORECOL ENVIRONMENTAL CONSULTANTS AND GORMELY PROCESS ENGINEERING (1989). Draft Acid Rock Drainage Technical Guide. *Prepared for British Columbia Acid Mine Drainage Task Force*, Volumes I and II.
- STOESSEL R., (1988) – 25°C and 1 atm dissolution experiments for sepiolite and kerolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, p. 365-374
- THERRIEN R., SUDICKY E.A., (1996) Three-dimensional analysis of variably-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 23, p. 1-44
- THIERY D., (1990) - Logiciel MARTHE. Modélisation d'Aquifères par un maillage Rectangulaire en régime transitoire pour le calcul Hydrodynamique des Ecoulements. Version 4.3. *Rapport BRGM, R32210*.
- TOULHOAT P., (1996) - Evolution chimique des eaux profondes et de surface, *Les Techniques* Vol. 96 – Numéro spécial "Mines & Carrières", p. 26-29
- TROLY G., (1996) - L'eau dans l'environnement des mines : enjeux techniques, juridiques et financiers, *Les Techniques*, Vol. 96 – Numéro spécial "Mines & Carrières", p. 4-8
- VAN DER LEE J., (1998) – Thermodynamic and mathematical concepts for CHESS. *Technical Report LHM/RD/98/39, CIG, Ecole des mines de Paris, Fontainebleau, France*.
- VAN DER LEE J., DE WINDT L., (2001) – Present state and future directions of modelling of geochemistry in hydrogeological systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 47, p. 265-282
- VAUTE L., NGUYEN THE D., FABRIOL R., PINAULT J.-L., BAUBRON J.-C. (2003 a) - Mise en œuvre et validation d'une méthode de modélisation hydrogéologique inverse appliquée à un problème d'ingénierie : L'abaissement définitif du niveau d'un réservoir minier ennoyé dans le bassin ferrifère lorrain. *Actes du Colloque "Après-mine 2003"*, Nancy, 5-7 février 2003. 15 p.
- VAUTE L., GOUBOT M.J., JOZEFIAK M. (2003 b) - Surveillance des eaux souterraines du bassin ferrifère lorrain en 2002. *Rapport BRGM/RP-52294-FR*, 108 p.
- VILLERMAUX J. (1993) – Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. *TEC & DOC - Lavoisier*, p. 159-193.
- WOLERY T.J. (1992) - EQ3/6 : A software package for geochemical modelling of aqueous systems : Package overview and installation guide (version 7.0). *Lawrence Livermore National Laboratory, California, USA*, Report UCRL-MA-110662 PT I.
- YOUNGER P.L., BANWART S.A., NUTTAL C., JARVIS A.P., (1998) - Mine waste and minewater pollution – Short course, *The Mining Institute, Newcastle Upon Tyne*
- YOUNGER P.L., (2000) - Predicting temporal changes in total iron concentrations in groundwaters flowing from abandoned deep mines, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 44, p. 47-69
- YOUNGER P.L., (2001) - Mine water pollution in Scotland : nature, extent and preventive strategies, *The Science of the total Environment*, Vol. 265 p. 309-326

SOURCES INTERNET (®)

AVIRIS

<http://makalu.jpl.nasa.gov/aviris.html>

CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHE Canada, (1975) - Expansion des argiles litées pyriteuses.

<http://www.nrc.ca/irc/cbd/cbd152f.html>

DOWNING., (1997) - ARD Sampling and Sample preparation. *Enviromine*. Dernière mise à jour : 13/05/2003.

<http://technology.infomine.com/enviromine/ard/sampling/intro.htm>

Environnement Canada, (1996) - rapport Aquamin

<http://www.ec.gc.ca/eem/Francais/metalmining/background/final.cfm>

Ministère de la santé, France

http://www.sante.gouv.fr/htm/actu/index_eaux.htm

MILLS C. (1997) - Acid rock drainage at Enviromine. Dernière mise à jour : 13/05/2003.

<http://technology.infomine.com/enviromine/ard/home.htm>

Organisation Mondiale de la Santé

<http://www.who.int/fr/>

Papanicola R., (1998) - Sciences industrielles - les systèmes linéaires

http://perso.wanadoo.fr/papanicola/s_i/Auto/asserv/sys_lin/sys2.htm

RICHARD T., (1996) - Calculating the Oxygen Diffusion Coefficient in Water

<http://www.cfe.cornell.edu/compost/oxygen/oxygen.diff.water.html>

TONIAZZO V., (1998) - Approche des mécanismes d'oxidation de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans* grâce à la modélisation morpho-chimique de la surface minérale : rôle fondamental des phases superficielles oxydées. Thèse université Henry-Poincaré de Nancy.

<http://www.mnhn.fr/sfmc/docs/hauy98/toniazzo.htm>

WINFIELD M., COUMANS C., KUYEK J.N., MELOCHE F., TAYLOR A., (2002) - Sous la surface : Une estimation de la valeur du soutien public aux mines de métaux au Canada (Looking beneath the surface : An assessment of the value of public support for the metal mining industry in Canada). *Rapport Public de Miningwatch Canada et du Pembina Institute for Appropriate development*. 24 p.

<http://www.miningwatch.ca/documents/belowthesurface-fr.pdf>

LEXIQUE

Les termes marqués d'un "" dans le texte sont définis dans ce lexique

Sources :

(En. Un.) : extraits de l'Encyclopedia Universalis

(Géol.) : Foucauld A., RAOULT J.- F., (1984) - Dictionnaire de géologie. Edition Masson, 347 p.

Gram négatives ≠ Gram positives (En. Un.) : La coloration de Gram, fixation du violet de gentiane ou du violet cristal sur la paroi des bactéries, permet de distinguer les bactéries Gram positives qui résistent à la décoloration par l'éthanol-acétone, des bactéries Gram négatives pour lesquelles la décoloration par l'éthanol-acétone est possible. Cette distinction correspond en fait à des différences de structure de la paroi des bactéries.

Autotrophes ≠ Hétérotrophes (En. Un.) : Pour se développer les bactéries ont besoin d'une source de carbone qui varie selon les bactéries. Celles qui utilisent directement le carbone du gaz carbonique sans que la présence de matière organique préformée soit nécessaire à leur croissance, sont dit autotrophes. Certaines sont strictement autotrophes et leur croissance peut même être inhibée en présence de matière organique préformée. Pour d'autres bactéries, au contraire, la présence de matière organique est indispensable à la croissance : ce sont les bactéries hétérotrophes.

Mésophiles ≠ thermophiles ≠ psychrophiles (En. Un.) : Ces termes définissent les gammes de températures optimales de développement des bactéries. Les bactéries adaptées à des températures inférieures à 30°C sont dites psychrophiles. Celles fonctionnant à des températures de l'ordre de 40 à 45°C sont dites thermophiles. La majorité des bactéries tolère une échelle de températures comprises entre 20 et 45 0C : ce sont les bactéries mésophiles.

Chimio-lithotrophes (En. Un.) : terme désignant les bactéries qui puisent leur énergie dans l'oxydation de substances minérales (hydrogène, composés azotés ou soufrés, fer ou oxyde de carbone).

Slikke (Géol.) : Partie basse d'un marais littoral, vaseuse, non colonisée par la végétation, inondée à chaque marée (zone intertidale).

LISTE DES FIGURES

- CHAPITRE 0 - INTRODUCTION 19

Figure 0.1. Avant l'exploitation : un système à l'équilibre	21
Figure 0.2. Impact hydrodynamique de travaux miniers	22
Figure 0.3. Les conséquences de l'exploitation minière	23
Figure 0.4. Apparition d'un nouveau régime hydrodynamique après l'abandon des exploitations	24
Figure 0.5. Le drainage minier	24

- CHAPITRE 1 - LE DRAINAGE MINIER ET LE BASSIN FERRIFERE LORRAIN 27

Figure 1.1. Schéma simplifié du phénomène d'oxydation de la pyrite	30
Figure 1.2. Photographie d'une bactérie et schéma de son fonctionnement	31
Figure 1.3. Schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui ont lieu lors d'un phénomène de DMA	32
Figure 1.4. Distribution du pH dans les mines de charbon de Pennsylvanie	35
Figure 1.5. Distribution de l'alcalinité dans les mines de charbon de Pennsylvanie	36
Figure 1.6. Répartition des macro-invertébrés et des poissons dans des zones sous influence variable d'effluents du DMA	40
Figure 1.7. Situation géographique du Bassin Ferrifère Lorrain	44
Figure 1.8. Coupe stratigraphique schématique	45
Figure 1.9. Coupes et courbes lithologiques, granulométriques et chimiques de la séquence de la Couche Grise à Tressange	46
Figure 1.10. La méthode d'exploitation par traçage et dépilage	47
Figure 1.11. Points de débordement, de soutien d'étiage et d'exhaure minière	50
Figure 1.12. Evolution des concentrations au point de débordement et de surpompage	51

- CHAPITRE 2 - PRINCIPES ET METHODES 53

Figure 2.1. Courbe théorique du nombre minimum d'échantillons requis pour l'étude de chaque unité géologique identifiée sur un site minier	56
Figure 2.2. Lithologie simplifiée du bassin nord	56
Figure 2.3. Prélèvement in situ de blocs du toit de la couche brune sur le futur site pilote	57
Figure 2.4. Schéma d'une cellule humide d'altération	60
Figure 2.5. Principe de fonctionnement d'un extracteur Soxhlet	60
Figure 2.6. Schéma des deux types de dispositif pour le lessivage en colonne	61
Figure 2.7. Principe des essais en réacteurs fermés	63
Figure 2.8. Présentation des expériences en réacteurs fermés réalisées dans les flacons en polypropylène	63
Figure 2.9. Schéma du dispositif d'étude de la stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés	65
Figure 2.10. Schéma du dispositif de suivi de la composition des gaz en réacteur fermé	66
Figure 2.11. Dispositif de dégazage de l'eau et de mise sous vide de l'échantillon de roche	67
Figure 2.12. Le dispositif de lessivage en colonne	68
Figure 2.13. Corrélation entre la conductivité électrique de la solution et la somme des concentrations en cations	70
Figure 2.14. Corrélation entre la conductivité électrique de la solution et la concentration en SO_4	70
Figure 2.15. Essais de traçage dans les colonnes de lessivage	71
Figure 2.16. Courbe d'étalonnage	71
Figure 2.17. Représentation schématique des échelles spatiales et temporelles pour lesquelles les techniques de modélisation de la déprise minière sont les plus adaptées	73

Figure 2.18. Représentation de la barrière diffusive que forme l'eau à l'oxygène	79
Figure 2.19. Structure générale d'un réseau de réacteurs chimiques	81
Figure 2.20. Principe de la modélisation des réservoirs miniers selon l'approche RER	82
Figure 2.21. Simulation des expériences en colonne : le mélangeur parfait	83
Figure 2.22. Présentation schématique de l'organisation du simulateur chimique	85
Figure 2.23. Modélisation sous SIMULINK® du calcul de la vitesse de la réaction de dissolution / précipitation du gypse et des productions/ consommations instantanées des éléments associés	86
Figure 2.24. Présentation schématique de l'organisation du simulateur couplé chimie-transport	87
Figure 2.25. Modélisation sous SIMULINK® de l'équation intégrée du mélangeur parfait	87

- CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS **89**

Figure 3.1. Organisation des échantillons à l'échelle décimétrique	91
Figure 3.2. Observations en lumière réfléchie de sections polies et en lumière transmise de lames minces des échantillons de travers-banc et de crassin du BFL	93
Figure 3.3. Observation sections polies d'intercalaires marneux en lumière réfléchie : cristaux de pyrite	95
Figure 3.4. Cristaux néoformés sur les plans de fracture	96
Figure 3.5. Diffractogramme aux rayons X des cristaux néoformés sur les plans de fracture des intercalaires	97
Figure 3.6. Cristal de gypse associé à de la goethite	97
Figure 3.7. Suivi de la conductivité en trois niveaux d'une colonne en système fermé	99
Figure 3.8. Gammes des concentrations observées dans l'eau à l'équilibre avec la roche et comparaison avec les Concentrations Maximales Admissibles (CMA)	100
Figure 3.9. Comparaison des résultats des essais en réacteur fermé	103
Figure 3.10. Evolution de la conductivité électrique d'une solution à 5 g/l de NaCl (i) après mise en contact avec l'intercalaire marneux du BFL (Colonne), (ii) dans un flacon témoin	104
Figure 3.11. Evolution des pressions partielles d'O ₂ et de CO ₂ lors de l'immersion d'un échantillon d'intercalaire marneux par de l'eau du Dogger	106
Figure 3.12. Evolution du CO ₂ produit en fonction de l'O ₂ consommé au cours de l'essai	106
Figure 3.13. Evolution de la conductivité électrique lors de l'immersion d'un échantillon d'intercalaire marneux dans de l'eau du Dogger	107
Figure 3.14. Evolution de la conductivité électrique au cours des expériences de lessivage en colonne	110
Figure 3.15. Corrélations entre les quantités totales de SO ₄ et de K mesurées dans la roche et les quantités lessivées	112
Figure 3.16. Quantité d'éléments extractibles en fonction de la quantité totale d'éléments dans la roche	112
Figure 3.17. Cristaux néoformés dans la partie supérieure des colonnes	113
Figure 3.18. Evolution qualitative de la fraction fine d'un échantillon d'intercalaire marneux au cours des essais de laboratoire : diffractions aux rayons X	115
Figure 3.19. Observation au MEB d'un fragment de roche lessivé puis scié.	116
Figure 3.20. Relation entre la méthode d'extraction utilisée et la pollution de l'eau lors de l'ennoyage	117

- CHAPITRE 4 - MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE **121**

Figure 4.1. Corrélations entre les concentrations simulées et calculées	135
Figure 4.2. Courbes d'éluion des essais de traçage dans les colonnes contenant les échantillons Tt-B_3 et Tt-G_2	138
Figure 4.3. Réponse d'un système à une injection créneau d'un traceur	139

Figure 4.4. Simulation de l'injection d'une solution de NaCl dans un mélangeur parfait et comparaison avec les résultats du traçage n°1	140
Figure 4.5. Comparaison des traçages n°3 et n°4	141
Figure 4.6. Un scénario possible des réactions chimiques à l'origine de l'évolution de la qualité de l'eau lors de l'abandon des mines de fer de Lorraine	144
Figure 4.7. Evolution de la concentration en SO_4 dans l'eau lors du lessivage en colonne d'un échantillon de travers-banc après 15 jours ou 37 jours en système fermé et comparaison avec les résultats expérimentaux	148

- CHAPITRE 5 - APPLICATION : SIMULATION DE L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU DU BASSIN SUD DE BRIEY

Figure 5.1. Définition (A), vue de dessus (B) et vue de profil (C) du motif élémentaire. Définition des surfaces de pilier (S pilier), de pied de couche (S pied) et de toit (S toit) en contact avec l'eau	153
Figure 5.2. Schéma du modèle global du bassin Sud	155
Figure 5.3. Répartition des exploitations par traçage/dépilage et par foudroyage dans le bassin Sud	156
Figure 5.4. Concentrations simulées et concentrations mesurées au point de débordement du bassin Sud par le modèle à une entité	159
Figure 5.5. Concentrations simulées et concentrations mesurées au point de débordement du bassin Sud par le modèle à une entité, avec $\text{PO}_2 = 16\%$ et $\text{PCO}_2 = 3\%$	161
Figure 5.6. Délimitation des cinq secteurs du bassin Sud	163
Figure 5.7. Première phase de fonctionnement du bassin Sud : Remplissage de Droitaumont	164
Figure 5.8. Deuxième phase de fonctionnement du bassin Sud : Remplissage de Paradis	165
Figure 5.9. Troisième phase de fonctionnement du bassin Sud : Remplissage d'Auboué	166
Figure 5.10. Quatrième phase de fonctionnement du bassin Sud : Remplissage de Roncourt-Joeuf et de Moyeuve	167
Figure 5.11. Résultat de la simulation à cinq entités du bassin Sud : évolution des concentrations dans le tunnel de Moyeuve	168
Figure 5.12. Concentrations simulées dans le secteur de Droitaumont et concentrations mesurées dans le puits Droitaumont II	169
Figure 5.13. Concentrations simulées dans le secteur de Paradis et concentrations mesurées dans le puits Paradis V	170
Figure 5.14. Concentrations simulées dans le secteur d'Auboué et concentrations mesurées dans le puits d'Auboué I	171
Figure 5.15. Concentrations simulées dans le secteur de Roncourt-Joeuf et concentrations mesurées dans le puits Roncourt I	172

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

LISTE DES TABLEAUX

- CHAPITRE 0 - INTRODUCTION 19**- CHAPITRE 1 - LE DRAINAGE MINIER ET LE BASSIN FERRIFERE LORRAIN 27**

Tableau 1.1. Différents minéraux et leur pouvoir tampon	34
Tableau 1.2. Caractéristiques des effluents du DMA issus : (a) de la mine de charbon de Witbank, Afrique du Sud, (b) de la mine de charbon de Baads Bing east, Ecosse, (c) de la mine d'étain de Wheal Jane, Angleterre (d) de la mine de cuivre et zinc de Chessy, France, et (e) de la mine d'or de Lopérec, France	37
Tableau 1.3. Caractéristiques des effluents de DMN issus : (a) de la mine de plomb et fluorures de Meerbrook Sough, Derbyshire, (b) de la mine de plomb de Largentière, France (c) de la mine de charbon de Polkemmet, Ecosse	37
Tableau 1.4. Quelques caractéristiques des effluents de la mine de Iron Mountain	38
Tableau 1.5. Concentrations maximales admissibles (CMA), concentrations minimales requises (CMR) et concentrations maximales recommandées par l'OMS pour l'alimentation en eau potable.	42
Tableau 1.6. Principaux effets sur la santé humaine des métaux observés dans le drainage minier.	43
Tableau 1.7. Teneurs en sulfate de l'eau dans les deux types de stockage	49
Tableau 1.8. Qualité de l'eau des réservoirs miniers envoyés au moment du débordement	49

- CHAPITRE 2 - PRINCIPES ET METHODES 53

Tableau 2.1. Présentation des échantillons prélevés dans le bassin Nord de Briey	57
Tableau 2.2. Caractéristiques des essais en réacteur fermé	64
Tableau 2.3. Caractéristiques de l'étude de la stratification verticale de l'eau dans les systèmes fermés	65
Tableau 2.4. Caractéristiques de l'expérience de suivi de la composition des gaz	66
Tableau 2.5. Composition des colonnes de lessivage	69
Tableau 2.6. Caractéristiques des expériences de traçage	72
Tableau 2.7. Quelques modèles de transport réactif	76
Tableau 2.8. Calcul du coefficient d'activité des ions en solution aqueuse	78
Tableau 2.9. Formalisme des schémas-blocs	84

- CHAPITRE 3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS 89

Tableau 3.1. Classification des douze échantillons du bassin Nord en fonction de leurs caractéristiques minéralogique	91
Tableau 3.2. Composition chimique élémentaire de chaque échantillon, exprimée en mol/kg de roche	93
Tableau 3.3. Résultats de l'analyse chimique élémentaire des cristaux néoformés sur les plans de fractures des intercalaires marneux (classement par quantité décroissante)	96
Tableau 3.4. Conductivité électrique (mS/cm) avant et après agitation des flacons (essais en réacteurs fermés)	99
Tableau 3.5. Composition chimique de l'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés (90 jours) réalisés sur la fraction fine des 12 échantillons du bassin Nord de Briey	101
Tableau 3.6. Composition chimique de l'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés (47 jours) réalisés sur les 12 échantillons du site pilote de Tressange (toit de la couche brune)	102
Tableau 3.7. Evolution de la composition du mélange Eau-NaCl : après mise en contact avec l'intercalaire marneux du BFL (Colonne) et à l'air libre	105
Tableau 3.8. Composition de l'eau à l'issue des expériences en système fermé (a) avec de l'eau du Dogger et un volume fixe de gaz et (b) en cellule sous vide avec de l'eau du Dogger désaérée	107

Tableau 3.9. Comparaison de la quantité de SO ₄ mesurée dans les roches et de la quantité de SO ₄ dans l'eau à l'issue des essais en réacteur fermé	109
Tableau 3.10. Comparaison de la conductivité électrique de la solution dans les expériences de lessivage en colonne avant l'ouverture du système et à l'issue des essais en réacteurs fermés	110
Tableau 3.11. Temps minimum nécessaire au lessivage complet des échantillons de roche	111
Tableau 3.12. Masse d'éléments extractibles dans les intercalaires marneux (mol/kg de roche)	111
Tableau 3.13. Quantité de SO ₄ lessivée et quantité de SO ₄ mesurée dans la roche (mol/kg de roche)	113
Tableau 3.14. Evolution de la composition élémentaire de la fraction fine d'un échantillon d'intercalaire marneux au cours des essais des laboratoire (mol/kg de roche)	114
Tableau 3.15. Pourcentages extractibles d'éléments des intercalaires marneux	116
Tableau 3.16. Minéraux susceptibles de contrôler les concentrations dans l'eau lors de l'ennoyage des mines de fer lorraines	118

- CHAPITRE 4 - MODELISATION HYDROGEOCHIMIQUE 121

Tableau 4.1. Calcul des indices de saturation (base de données PHREEQC) à l'issue des essais en réacteurs fermés (Extraits)	124
Tableau 4.2. Modélisation à l'équilibre	125
Tableau 4.3. Minéraux composant la roche et réactions susceptibles de contrôler la composition de l'eau	128
Tableau 4.4. Calcul de constantes d'équilibres cohérentes avec les données analytiques pour les réactions d'échanges cationiques	130
Tableau 4.5. Constantes d'équilibres choisies pour les réactions d'échanges cationiques	130
Tableau 4.6. Réactions et constantes d'équilibres du modèle chimique	131
Tableau 4.7. Composition minéralogique calculée de chaque échantillon (mol/kg) dans les essais de lessivage.	133
Tableau 4.8. Constantes apparentes de cinétique kpcp	135
Tableau 4.9. Variations du coefficient "a" selon les échantillons	135
Tableau 4.10. Concentrations mesurées et simulées dans l'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés	136
Tableau 4.11. Balances ioniques calculées sur les prélèvements d'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés	136
Tableau 4.12. Effet de la différence de volume d'eau entre les colonnes sur l'écart observé expérimentalement	139
Tableau 4.13. Variations du coefficient "a" selon les échantillons	142
Tableau 4.14. Composition minéralogique moyenne (mol/kg de roche)	146
Tableau 4.15. Valeurs moyennes du facteur de forme "a" pour les différents groupes d'échantillons	147
Tableau 4.16. Ecart relatif maximum entre la concentration simulée les concentrations mesurées de chaque élément pour chaque groupe de roche	147

- CHAPITRE 5 - APPLICATION : SIMULATION DE L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU DU BASSIN SUD DE BRIEY 149

Tableau 5.1. Concentrations en SO ₄ mesurée dans l'eau après 12 jours en contact avec des échantillons de roches concassés (0-40 mm) du bassin Sud	152
Tableau 5.2. Composition chimique des échantillons de roches étudiés par Hervé (1980)	152
Tableau 5.3. Coefficients "a" et composition minéralogique moyenne d'une roche représentative de galerie à toit marneux, dite roche mixte	154
Tableau 5.4. Surfaces exploitées par traçage/dépilage et par foudroyage dans le bassin Sud	157
Tableau 5.5. Paramètres Fg et MR déterminés par ajustement des concentrations en SO ₄ simulées et mesurées au point de débordement	158
Tableau 5.6. Ecart relatif maximum retenus pour les concentrations des galeries à toit marneux	158

Tableau 5.7. Calcul des surfaces au sol relatives de chaque secteur _____ 162

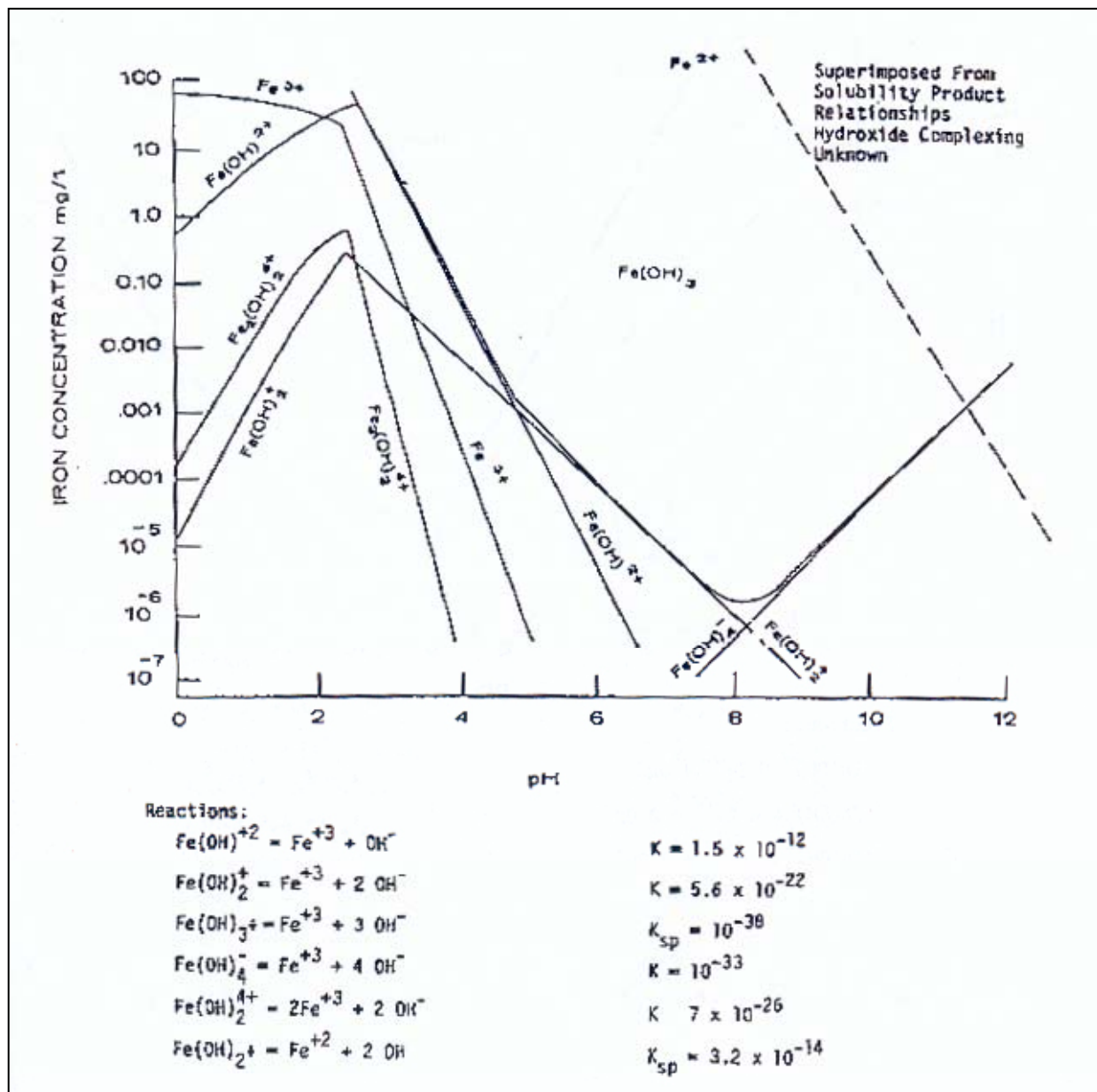
Tableau 5.8. Calcul des surfaces relatives de chaque type d'exploitation et du volume d'eau dans chaque
secteur _____ 164

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES _____ **175**

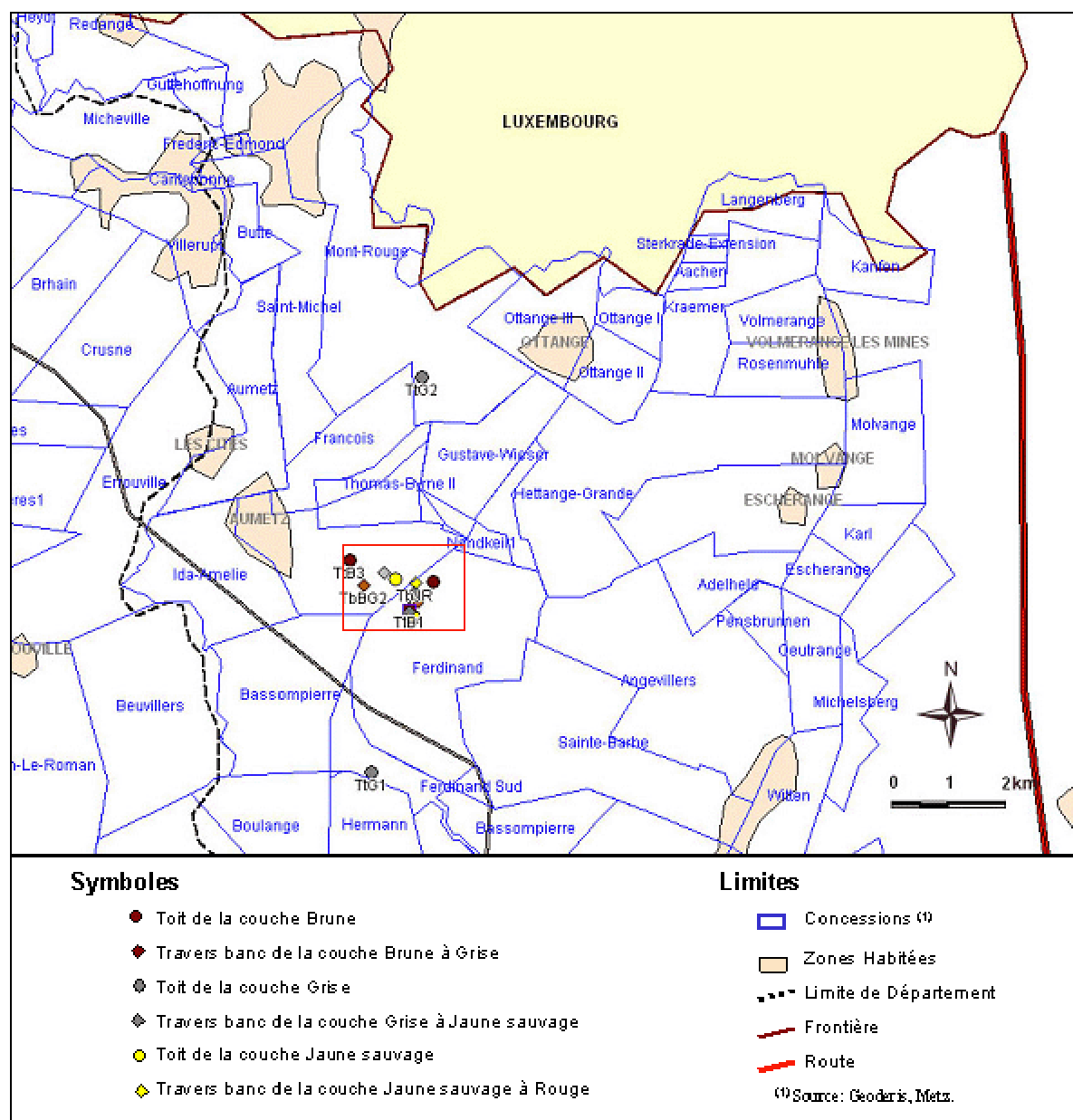
ANNEXES

- ANNEXE I -	207
Solubilité et différentes formes du fer en solution (dans Brunet, 2000)	207
- ANNEXE II -	208
II.1. Localisation des échantillons	208
II.2. Analyses de l'eau de Sexey-aux-forges et de Longwy	210
- ANNEXE III -	211
III.1. Observations de lames minces en lumière transmise	211
III.2. Observations de sections polies	213
III.3. Minéralogie déterminative par diffractométrie des rayons X	217
III.4. Observations au Microscope Electronique à balayage	219
III.5. Evolution de la qualité de l'eau au cours des expériences de lessivage en colonne	224
- ANNEXE IV -	231
IV.1. Composition minéralogique calculée de la fraction fine de chaque échantillon pour les essais en réacteurs fermés (mol/kg de roche).	231
IV.2. Résultat des simulations des expériences de lessivage en colonne	232
- ANNEXE V -	244
Calcul des surfaces relatives associées à chaque type d'exploitation pour les cinq secteurs du bassin Sud	244

- ANNEXE I -
SOLUBILITE ET DIFFERENTES FORMES DU FER EN SOLUTION (DANS BRUNET, 2000)

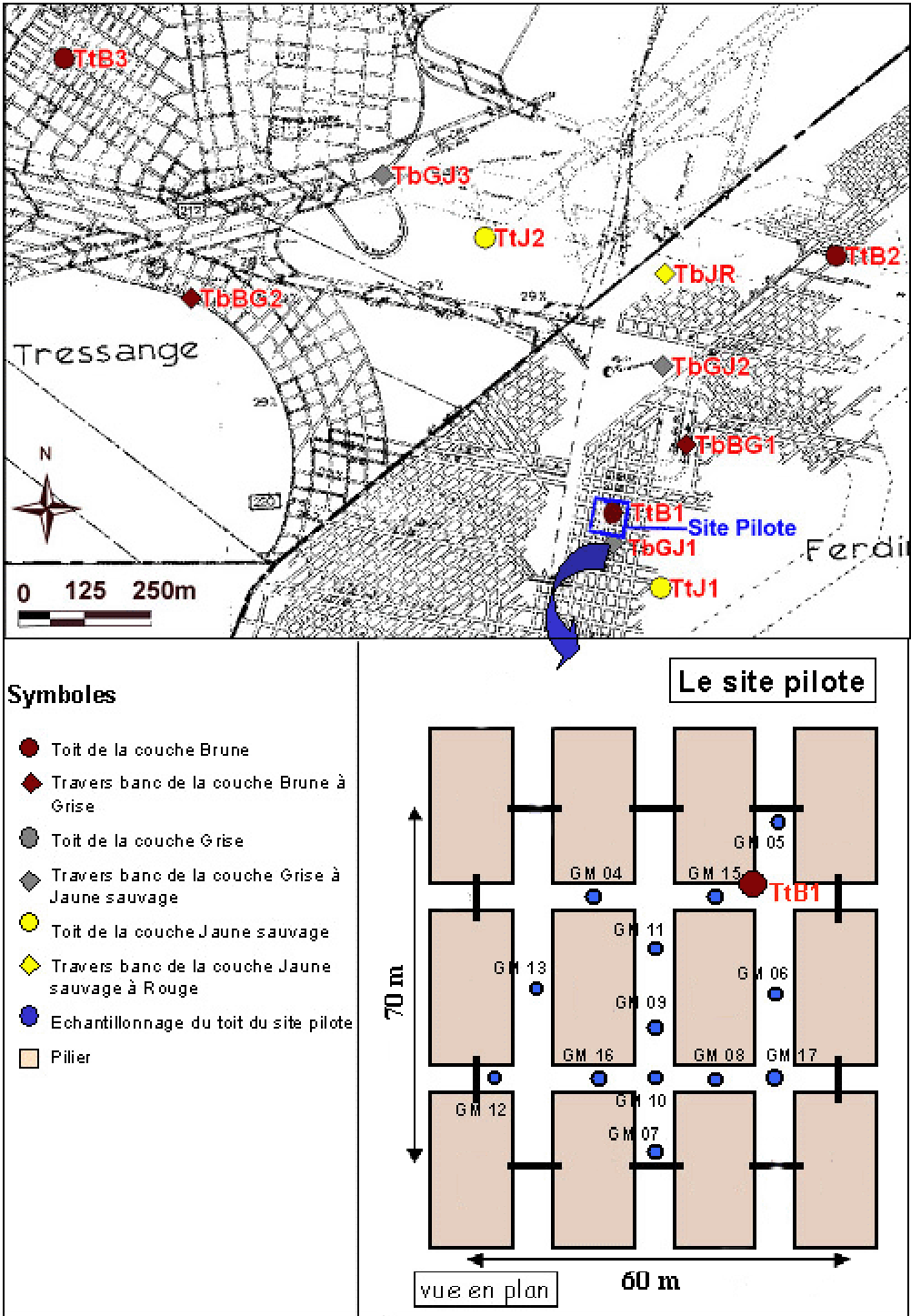


- ANNEXE II.1 - LOCALISATION DES ECHANTILLONS



Localisation des douze échantillons prélevés dans le bassin Nord de Briey

tel-00004521, version 1 - 5 Feb 2004

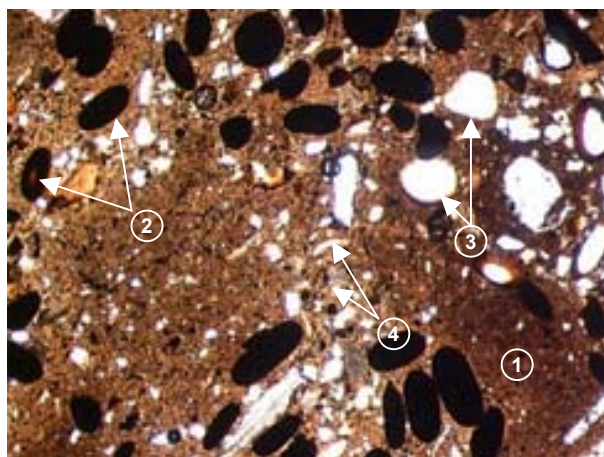


Positionnement des échantillons par rapport au plan du fond de la couche brune (Source Géodéris) et des treize échantillons du site pilote

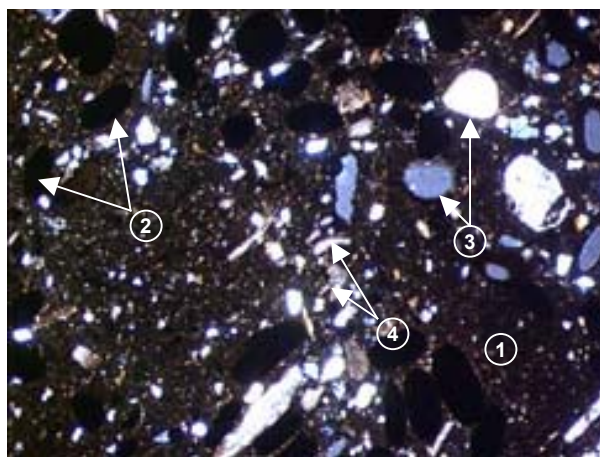
**- ANNEXE II.2 -
ANALYSES DE L'EAU DE SEXEY-AUX-FORGES ET DE LONGWY**

			LONGWY				SEXEY AUX FORGES : SOURCE DE LA CHAPELLE STE ANNE			
			Nombre d'analyses :	Moyenne :	Minimum :	Maximum :	Nombre d'analyses :	Moyenne :	Minimum :	Maximum :
EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE	CO2 libre calculé	mg/l	5	14.78	11.3	21.5	2	27.6	24.1	31.1
	Hydrogéo- carbonates	mg/l	5	286.4	283	291	2	362.5	357	368
	Carbonates	mg/ICO3	5	0	0	0	2	0	0	0
	Essai marbre pH	unité pH	5	7.41	7.19	7.48	2	7.19	7.08	7.3
	pH à 20°C	unité pH	5	7.56	7.42	7.7	12	7.39	7.24	7.49
	Essai marbre TAC	°F	4	22.35	20.6	23.7	2	27.6	25.7	29.5
	Essai marbre TH	°F	5	28.62	26.8	30	2	29.95	28.7	31.2
	Titre alcali- métrique	°F	5	0	0	0	2	0	0	0
	Titre alcali- métrique complet	°F	5	23.44	23.2	23.8	12	29.45	27.8	30.3
	Titre hydro- timétrique	°F	5	29.84	29.3	30.6	12	32.28	29.8	34.2
FER ET MAN- GANE- SE	Fer total	µg/l	5	7	0	19	2	11	7	15
	Manganèse total	µg/l	5	0	0	0	2	0.5	0	1
MINERALISATION	Calcium	mg/l	5	112.78	111.1	116.4	2	116.7	115	118.4
	Chlorures	mg/l	5	26.24	23.1	30.3	12	8.12	7.5	8.8
	Magnésium	mg/l	5	4.92	4.1	5.5	2	7.2	6.7	7.7
	Potassium	mg/l	5	0.52	0.2	1	2	0.5	0.5	0.5
	Résidu sec à 180°	mg/l	5	376	360	406	2	342	340	344
	Sodium	mg/l	5	7.8	7	8.3	2	3.6	3.2	4
	Sulfates	mg/l	5	25.68	23.9	29.6	12	17.59	16.1	18.9
	Silicates (en SiO2)	mg/SiO	5	5.2	4.4	5.7	2	6.05	5.3	6.8
	Conductivité à 25°C		4	610.75	590	622	12	599.17	548	622
OLIGO-ELEMENTS ET MICROPOLLUANTS M.	Aluminium total	mg/l	5	0	0	0	2	0	0	0
	Cuivre	mg/l	5	0	0	0	2	0	0	0
	Zinc	mg/l	5	0.02	0	0.08	2	0	0	0
							1	0	0	0
							1	0	0	0
	Cadmium	µg/l	5	0	0	0				
	Fluorures	µg/l	5	40.4	34	47	2	77.5	53	102
	Plomb	µg/l	5	0	0	0				
							1	0	0	0
							1	1	1	1
							1	0	0	0
PARAMETRE AZOTES ET PHOSPHORES	Ammonium (en NH4)	mg/l	5	0	0	0	12	0	0	0
	Nitrates (en NO3)	mg/l	5	21.52	20.8	22.6	12	2.88	2.3	3.6
	Nitrites (en NO2)	mg/l	5	0	0	0	12	0	0	0.01
	Orthophos- phates (en PO4)	mg/l	5	0.01	0	0.06	2	0	0	0

**- ANNEXE III.1 -
OBSERVATIONS DE LAMES MINCES EN LUMIERE TRANSMISE**



Echantillon TbGJ2 - Lumière naturelle
- Travers banc entre les couches grise et jaune -

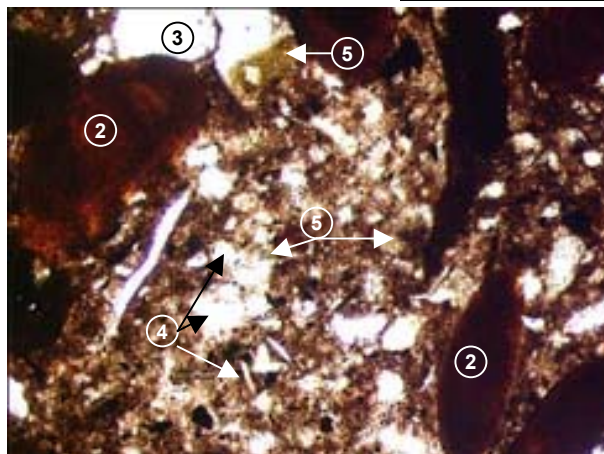


Echantillon TbGJ2 - Lumière polarisée
- Travers banc entre les couches grise et jaune -

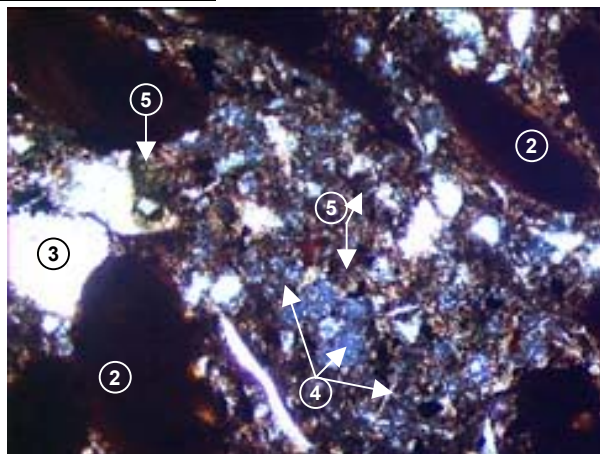
0,5 cm



Vue de détail du ciment « argileux »



Echantillon TbGJ1 - Lumière naturelle
- Travers banc entre les couches grise et jaune -



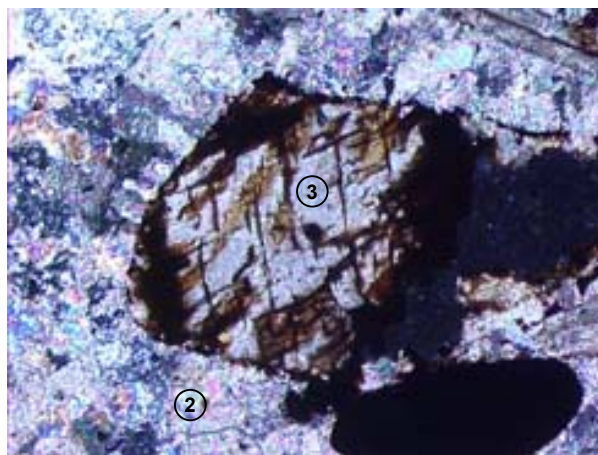
Echantillon TbGJ1 - Lumière polarisée
- Travers banc entre les couches grise et jaune -

0,25 cm

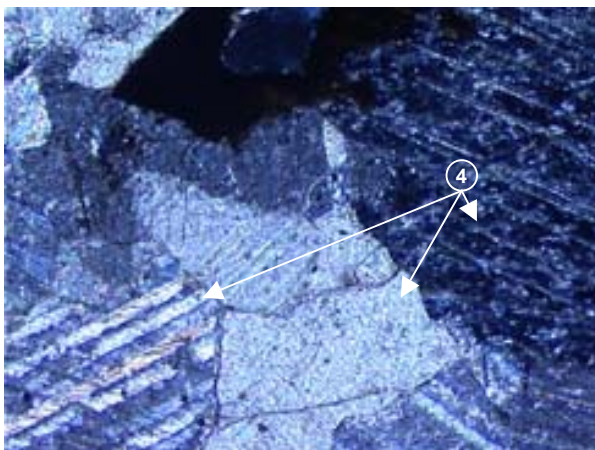
- ① Matrice fine et sombre mêlant des particules argileuses, carbonatées et de fins débris de quartz.
- ② Oolites plus ou moins altérées, imprégnées d'oxydes ferriques, dispersées de manière hétérogène dans la matrice
- ③ Cristaux de Quartz.
- ④ Carbonates (essentiellement débris coquilliers)
- ⑤ Chlorite



Echantillon TtG2- Lumière naturelle
- Toit (Crassin) de la couche grise -



Echantillon TtG2 - Lumière polarisée
- Toit (Crassin) de la couche grise -



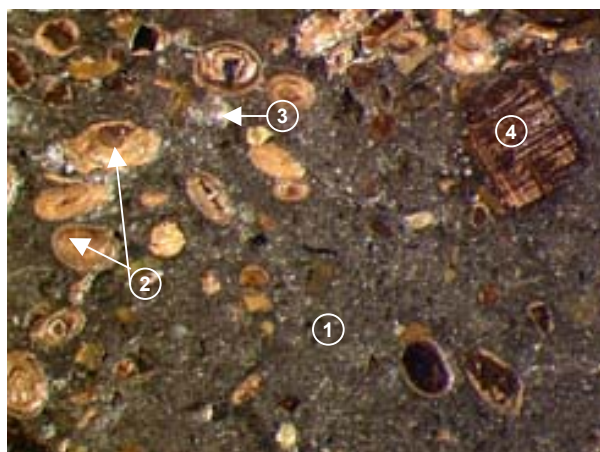
Echantillon TtG2 - Lumière polarisée
- Toit (Crassin) de la couche grise -

- ① Fragment fossile (os ou dent) phosphaté
- ② Ciment sparitique
- ③ Carbonate de fer (sidérite?)
- ④ Grandes cristaux de calcite

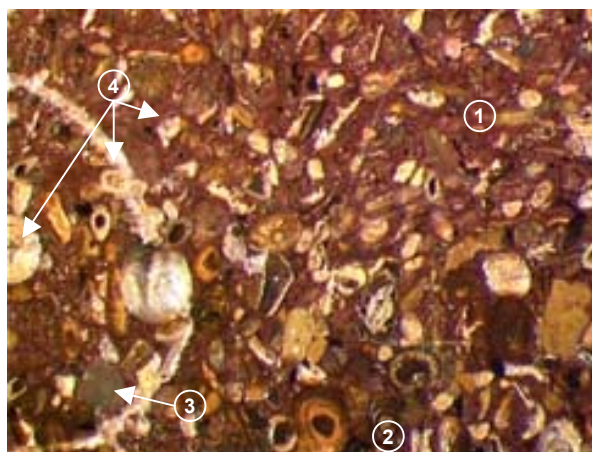
0,5 cm

- ANNEXE III.2 - OBSERVATIONS DE SECTIONS POLIES

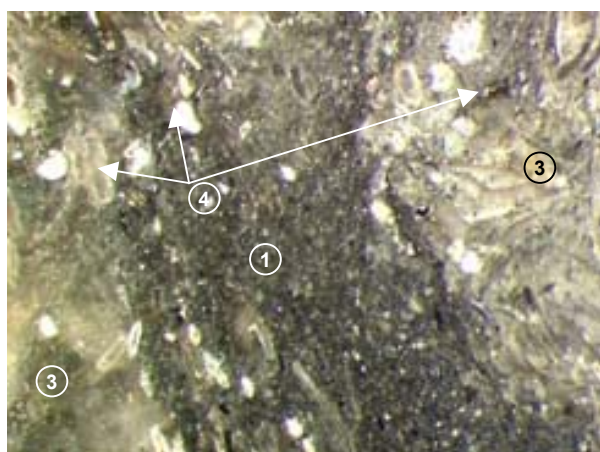
1 - A LA LOUPE BINOCULAIRE



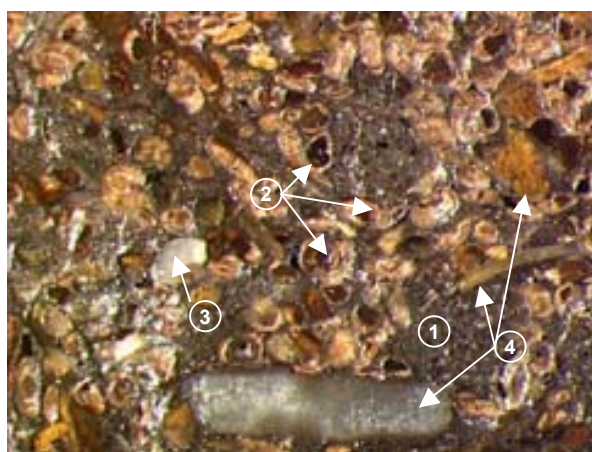
Echantillon TtB1
- Toit marneux de la couche brune -



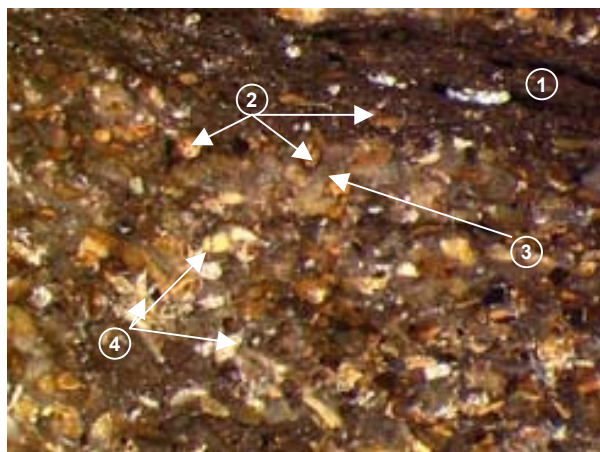
Echantillon TtB3
- Toit marneux de la couche brune -



Echantillon TbBG2
- Travers banc entre les couches brune et grise -



Echantillon TbGJ1
- Travers banc entre les couches grise et jaune -



Echantillon TbJR
- Travers banc entre les couches jaune et rouge -

-
- ① Matrice fine mêlant des particules argileuses, carbonatées et de fins débris de quartz. Selon les cas, elle est également riche en oxydes de fer (échantillon n°11), ou présente d'importantes plages carbonatées (échantillon n°8)
 - ② Oolites plus ou moins altérées. On note les différences de taille selon les échantillons.
 - ③ Cristaux de carbonates
 - ④ Débris coquilliers parfois imprégnés d'oxydes de fer et/ou carbonates de fer

2,5 cm



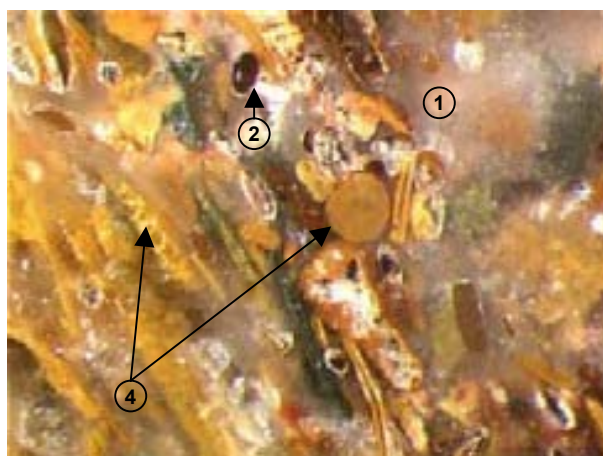

Echantillon TtJ1

- Crassin de la couche jaune sauvage -



Echantillon TtJ2

- Crassin de la couche jaune sauvage -



Echantillon TtG1

- Crassin de la couche grise -



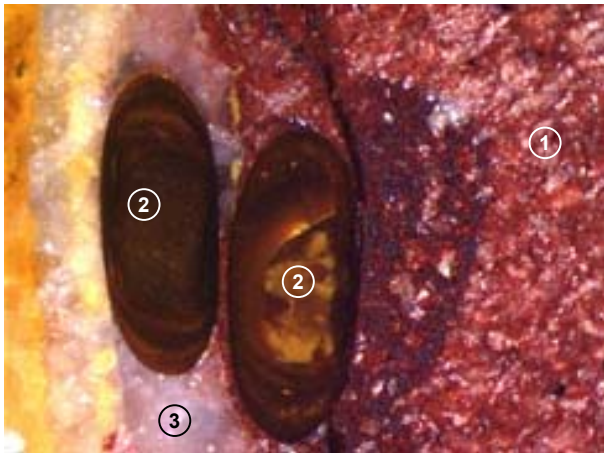
Echantillon TtG2

- Crassin de la couche grise -

- ① Carbonates type « calcite » en larges cristaux sparitiques
- ② Oolithes altérées
- ③ Oxydes de fer et/ou carbonates de fer en microcristaux
- ④ Débris coquilliers imprégnés d'oxydes de fer et/ou carbonates de fer

2,5 cm

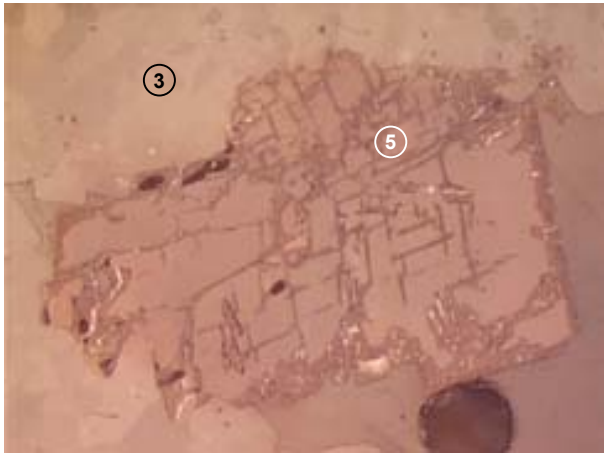
2 - EN LUMIERE REFLECHIE



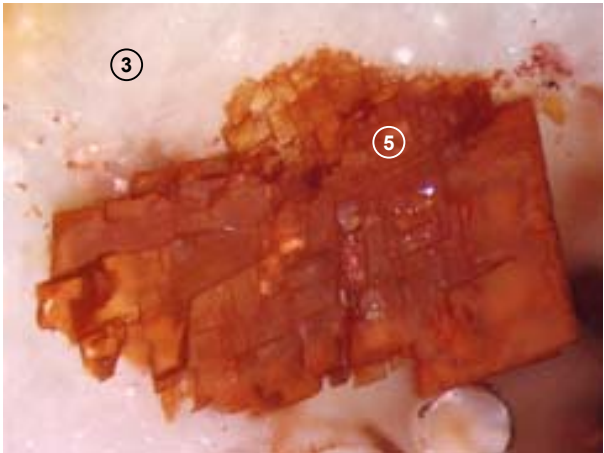
Echantillon TtJ1 - Lumière polarisée
- Toit (crassin) de la couche jaune -



Echantillon TtG1 - Lumière polarisée
- Toit (crassin) de la couche grise -



Echantillon TtG2 - Lumière naturelle
- Toit (crassin) de la couche grise -



Echantillon TtG2 - Lumière polarisée
- Toit (crassin) de la couche grise -

① Oxydes de fer

② Oolithes

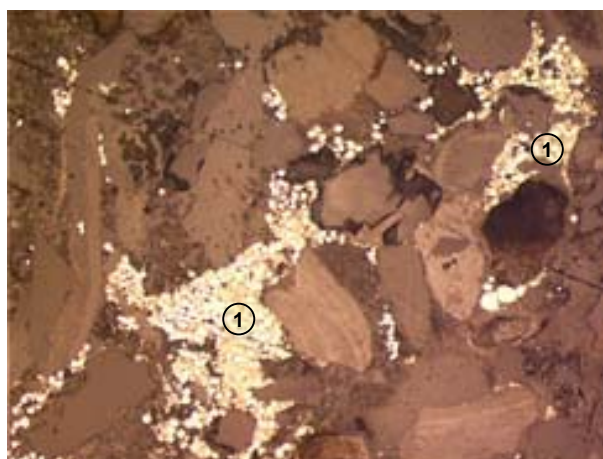
③ Carbonates

④ Débris coquilliers

⑤ Sidérite (?)

0,25cm

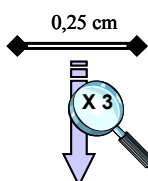
tel-00004521, version 1 - 5 Feb 2004



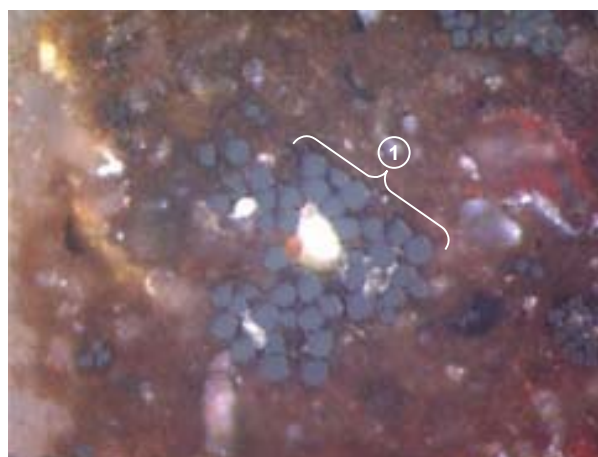
Echantillon TtB2 - Lumière naturelle
- Toit marneux de la couche brune -



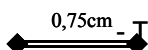
Echantillon TtB2 - Lumière polarisée
(nicols à ~80°)
- Toit marneux de la couche brune -



Echantillon TbGJ1 - Lumière naturelle
- Travers-banc entre les couches grise et jaune -



Echantillon TbGJ1 - Lumière polarisée
(nicols à ~80°)



- Travers-banc entre les couches grise et jaune -

- ① Cristaux de pyrite. Développés en amas framboïdes au sein du ciment intergranulaire, les plus gros cristaux ont évolué dans le système cubique caractéristique du minéral. La pyrite a été observée dans tous les échantillons de "marnes".

– ANNEXE III.3 – MINÉRALOGIE DETERMINATIVE PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

Réalisation : Service Analyse et Caractérisation Minérale / BRGM - F. Pillard et V. Pedroletti.

Appareillage : SIEMENS D 5000 automatisé.

Conditions expérimentales :

- Balayage de 4 à 84° 2θ
- Vitesse de balayage de : 0.02 °2θ/seconde
- Echantillon tournant

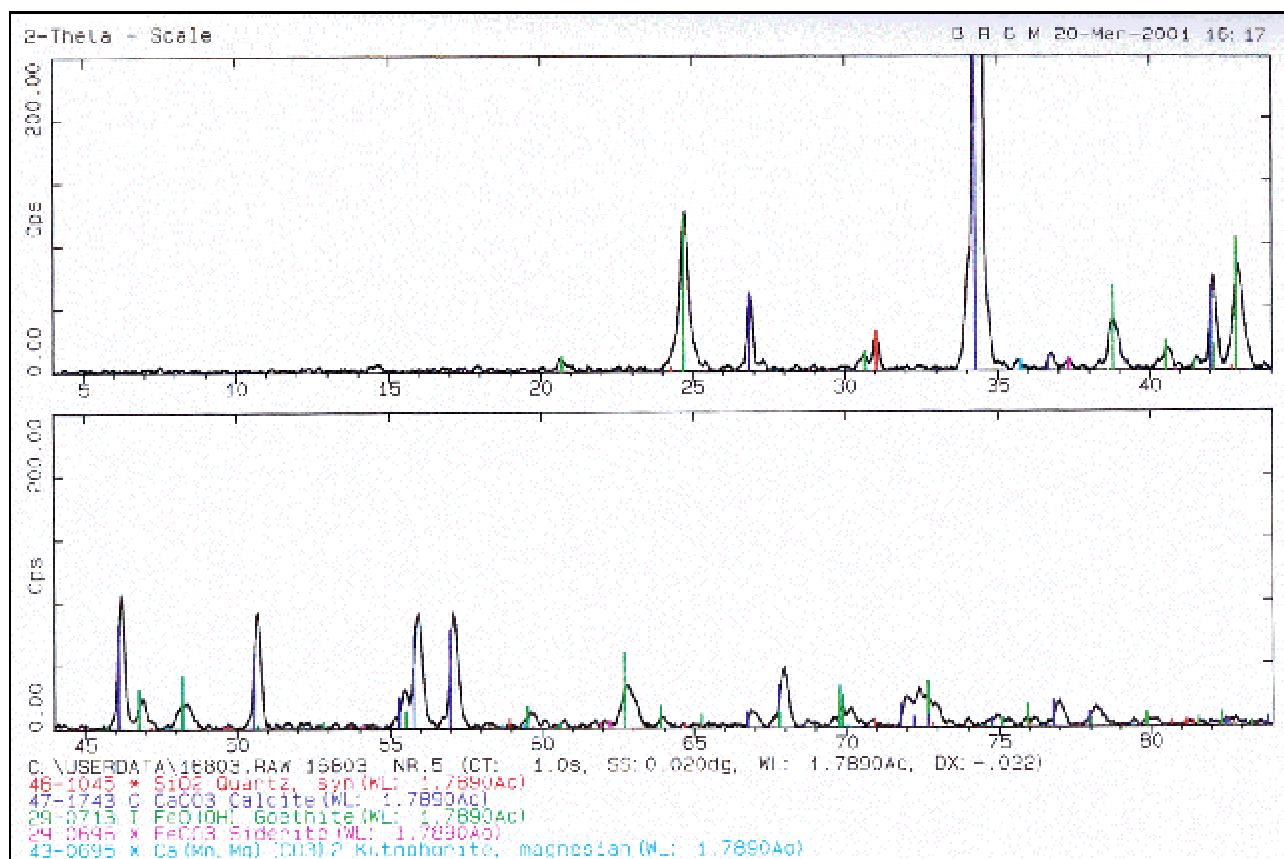
Traitement des spectres : Logiciel Diffrac AT.

Résultats des analyses diffractométriques

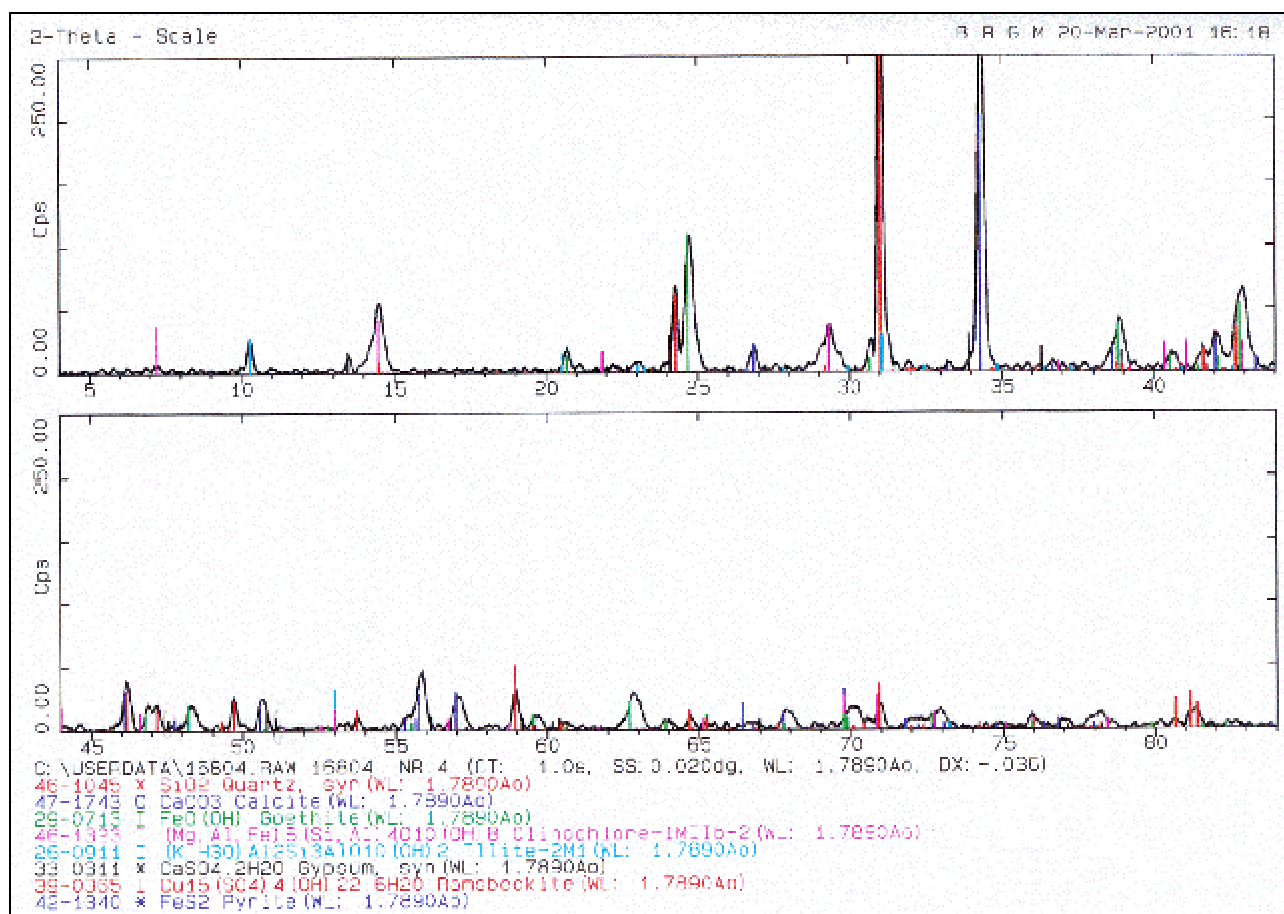
	Composition donnée par le diffractomètre	Crassins			Intercalaires marneux		
		TtG2	TtJ1	TtJ2	TtB1	TtB2	TtB3
Calcite	CaCO ₃	P à A	très A	très A	F à P	F	P
Sidérite	FeCO ₃		I				T
Dolomite ferreuse	Ca(Mg, Fe)(CO ₃) ₂						
Ankérite	Ca(Fe, Mg)(CO ₃) ₂				I	T	
Kutna(o)horite magnésienne	Ca(Mn, Mg)(CO ₃) ₂		I	T			
Goethite	FeO(OH)	F	F	F	F à P	F à P	F à P
Hématite	Fe ₂ O ₃						T
Quartz	SiO ₂	I à T	T	T	T à F	F	T
Albite ordonnée	NaAlSi ₃ O ₈					T	
Microcline intermédiaire	KAlSi ₃ O ₈				T	T	
Chlorite/ Clinocllore-1MIIb-2	(Mg, Al, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈				T à F	T à F	T à F
Illite-2M1	(K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂				T	T	T
Pyrite	FeS ₂					T	
Gypse	(CaSO ₄ , 2H ₂ O)					I	
Szomolnokite	FeSO ₄ H ₂ O				I ?		I ?
Chalcocyanite	CuSO ₄						I ?
Ramsbeckite	Cu ₁₅ (SO ₄) ₄ (OH) ₂₂ 6(H ₂ O)			?	?	?	

	Composition donnée par le diffractomètre	Intercalaires marneux					
		TbBG1	TbBG2	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3	TbJR
Calcite	CaCO ₃	P	P	F	F à P	F	A
Sidérite	FeCO ₃		T		T		
Dolomite ferreuse	Ca(Mg, Fe)(CO ₃) ₂	T					
Ankérite	Ca(Fe, Mg)(CO ₃) ₂						
Kutna(o)horite magnésienne	Ca(Mn, Mg)(CO ₃) ₂						
Goethite	FeO(OH)	F		F à P	F	F à P	F
Hématite	Fe ₂ O ₃						
Quartz	SiO ₂	T à F	T à F	T à F	T à F	T à F	T à F
Albite ordonnée	NaAlSi ₃ O ₈	T					
Microcline intermédiaire	KAlSi ₃ O ₈	T	T		I	T	I
Chlorite/ Clinocllore-1MIIb-2	(Mg, Al, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	T à F	T à F	T à F	T à F	T à F	T
Illite-2M1	(K, H ₃ O) Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	T	T	T	F à T	T à F	T
Pyrite	FeS ₂	T	I	T	T		
Gypse	(CaSO ₄ , 2H ₂ O)	I		T	T	I	
Szomolnokite	FeSO ₄ H ₂ O				I		
Chalcocyanite	CuSO ₄						
Ramsbeckite	Cu ₁₅ (SO ₄) ₄ (OH) ₂₂ 6(H ₂ O)	?	?	?		?	?

A = Abondant > P = Présent > F = Faible > T = Traces > I = Infratraces. ? = Probable



Exemple 1 : Diffractogramme de l'échantillon de crassin TtJ1

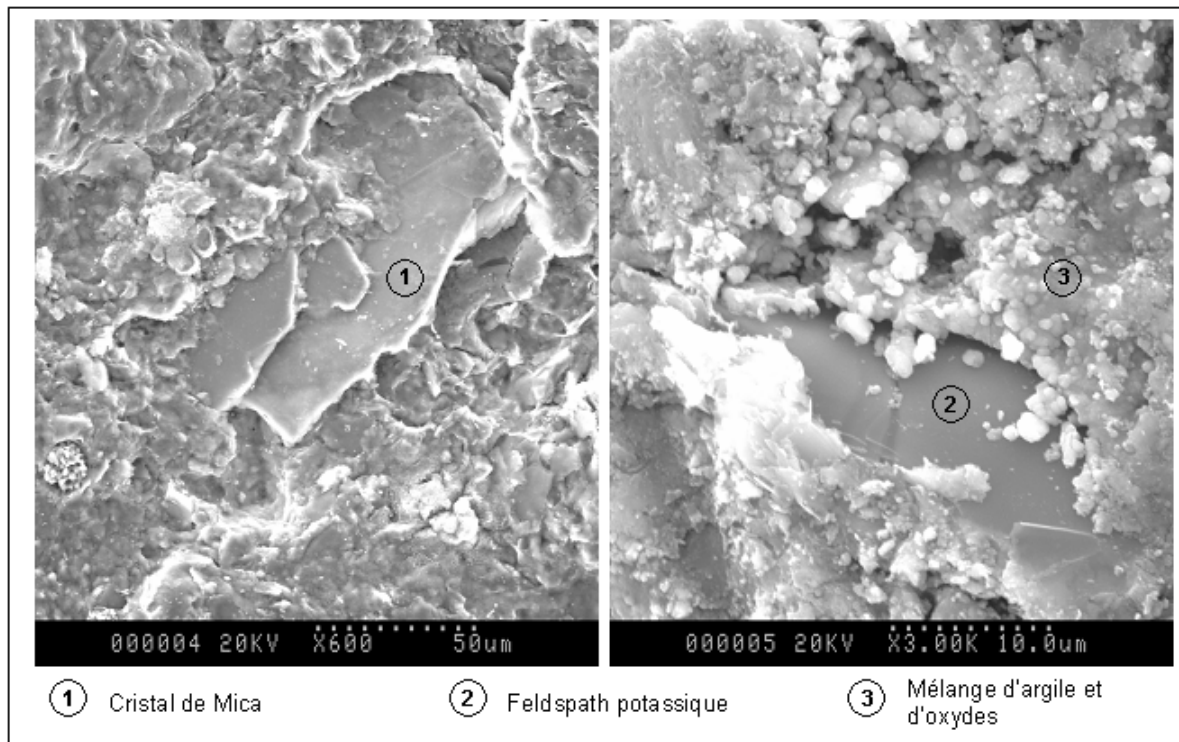


Exemple 2 : Diffractogramme de l'échantillon d'intercalaires marneux TbGJ1

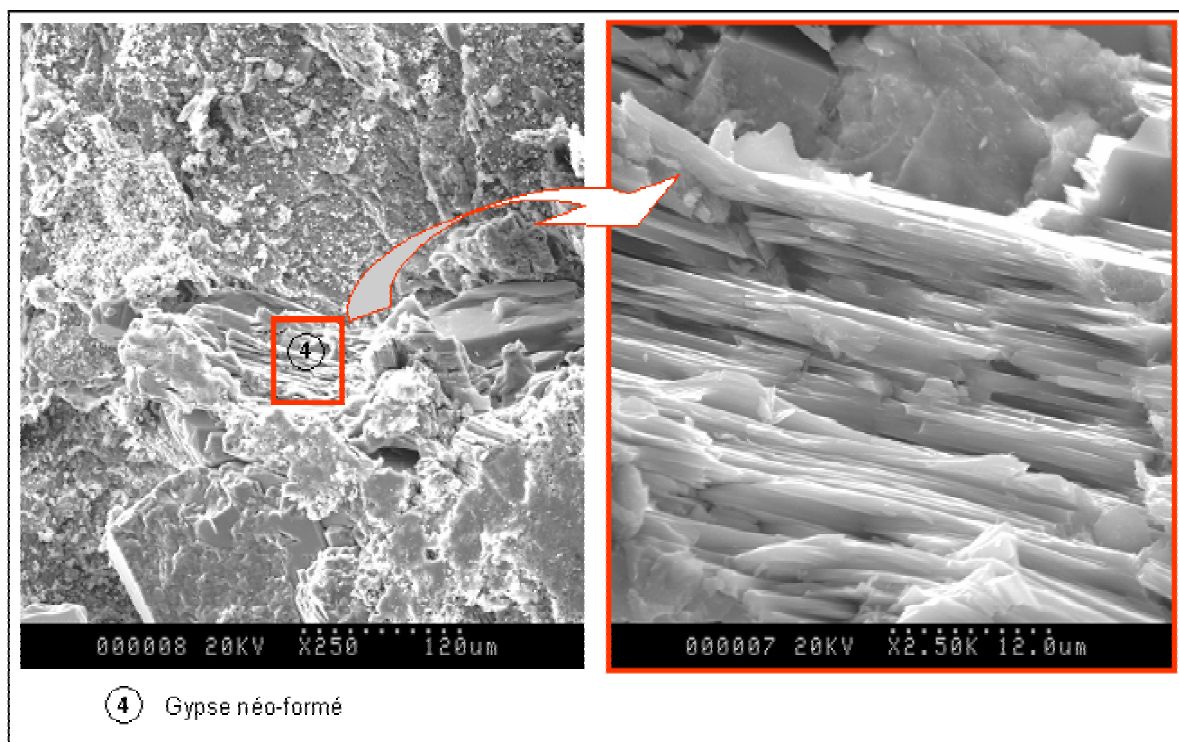
**– ANNEXE III.4 –
OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE**

N.B.: les spectres correspondent à une microanalyse par émission de photons X

Echantillon d'intercalaire marneux TbBG3

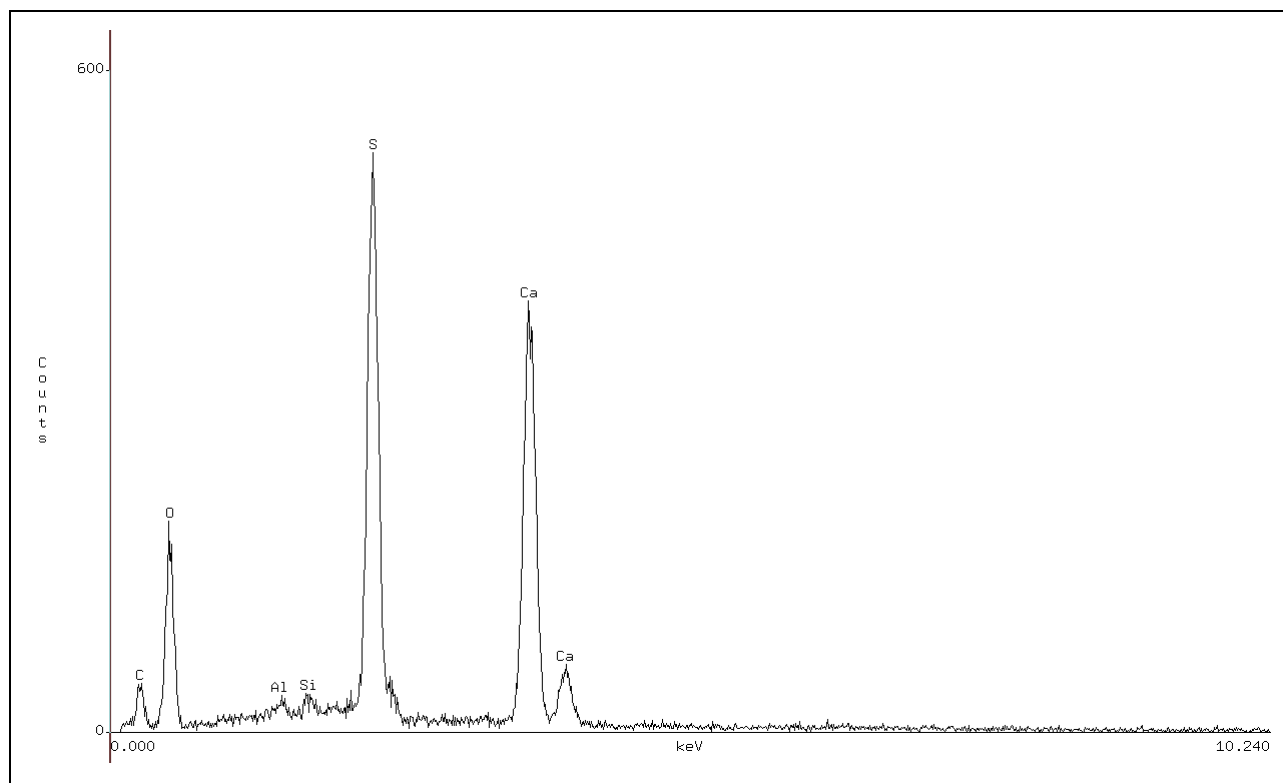


Cristaux de feldspath et de mica



**Le gypse : minéral néoformé. Vue d'ensemble et photo de détail.
(Associé au spectre 1)**

Spectre 1 : analyse quantitative du Gypse



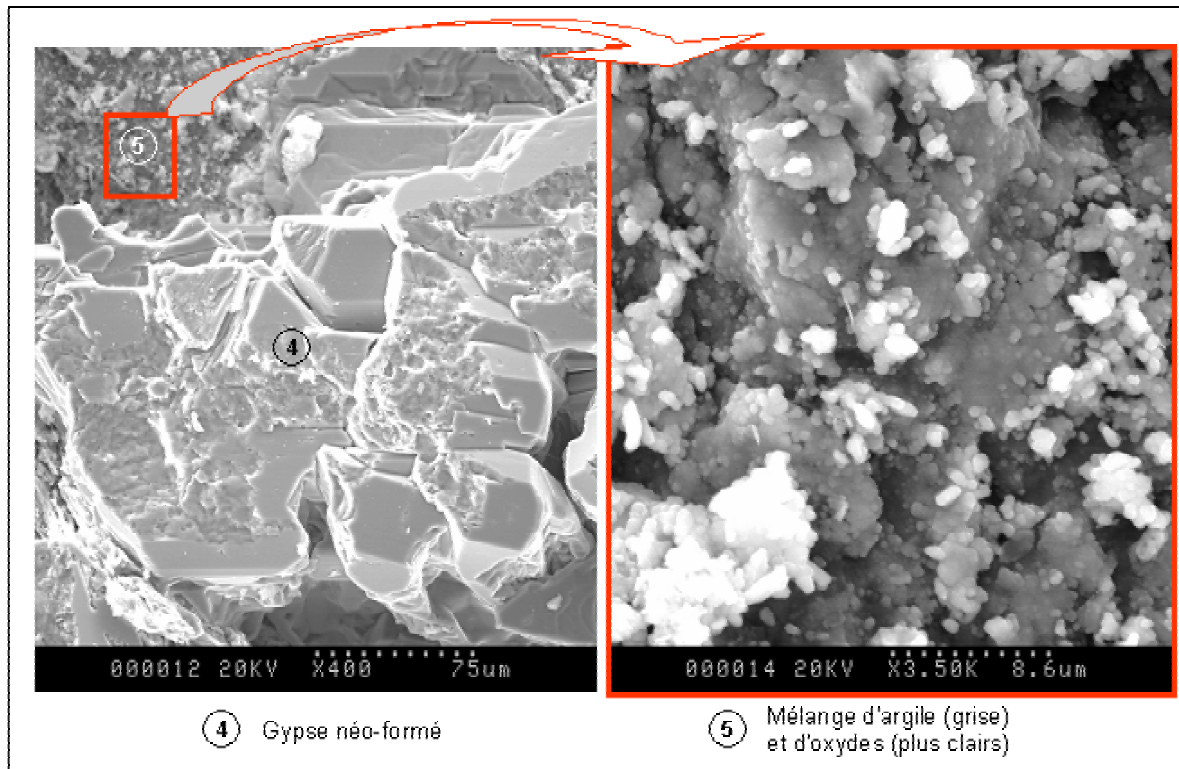
Accelerating Voltage: 20 KeV
Live Time: 15 seconds

Take Off Angle: 23.6829°
Dead Time: 0.81

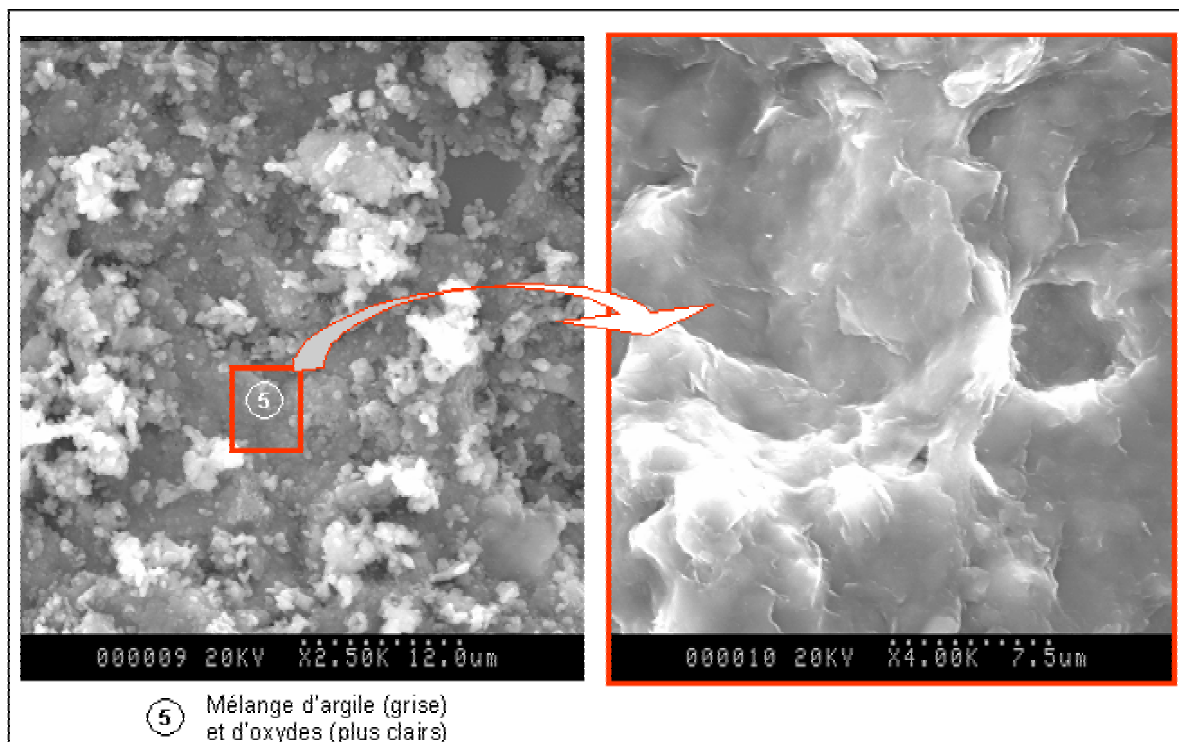
Quantitative Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=23.68 deg
Number of Iterations = 4

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Al-K	0.0045	1.705	1.02	0.77	+/- 0.13
Si-K	0.0065	1.352	1.13	0.88	+/- 0.12
S -K	0.3868	1.100	47.76	42.55	+/- 0.53
Ca-K	0.4548	1.227	50.09	55.80	+/- 0.81
Total			100.00	100.00	

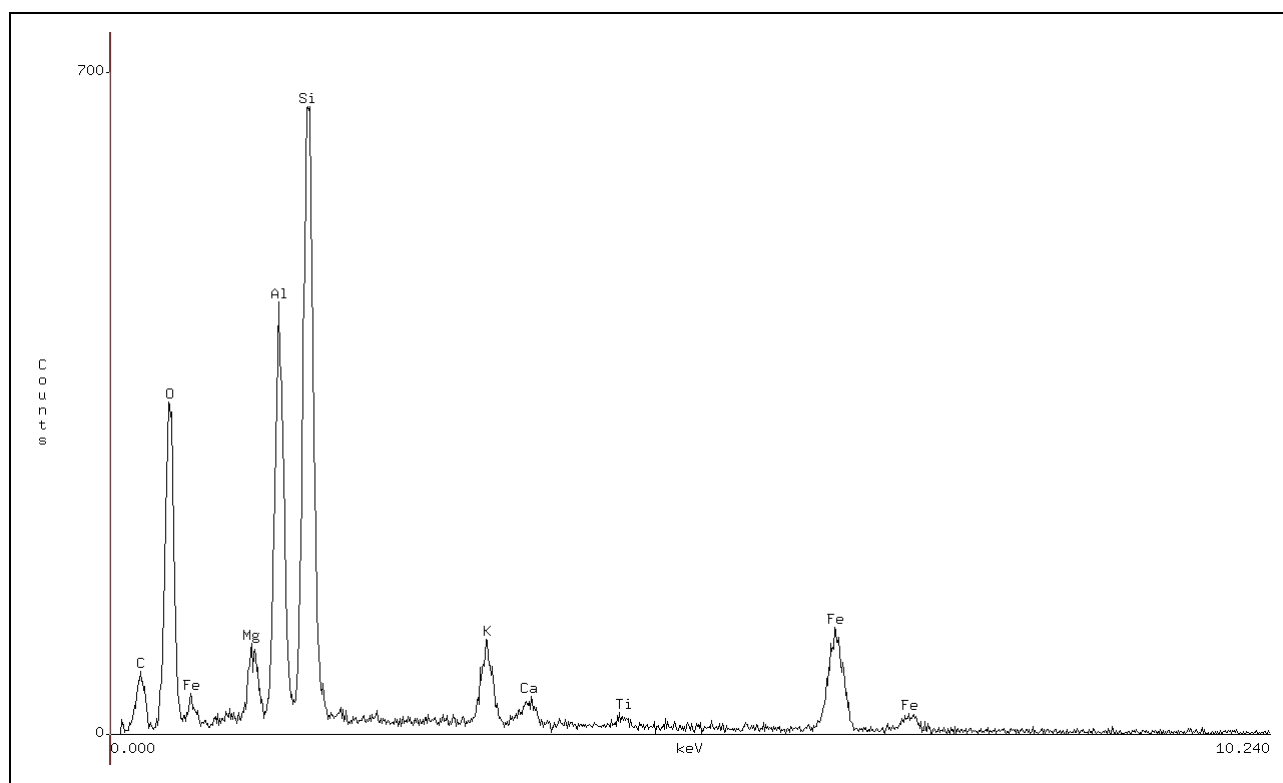


Gypse néoformé et "fond" argileux



Vue d'ensemble et photo de détail de la matrice. Les spectres 2 et 3 correspondent à ce mélange d'argiles et d'oxydes

Spectre 2 : analyse quantitative de la "matrice"



Accelerating Voltage: 20 KeV
Live Time: 40 seconds

Take Off Angle: 23.6829°
Dead Time: 1.232

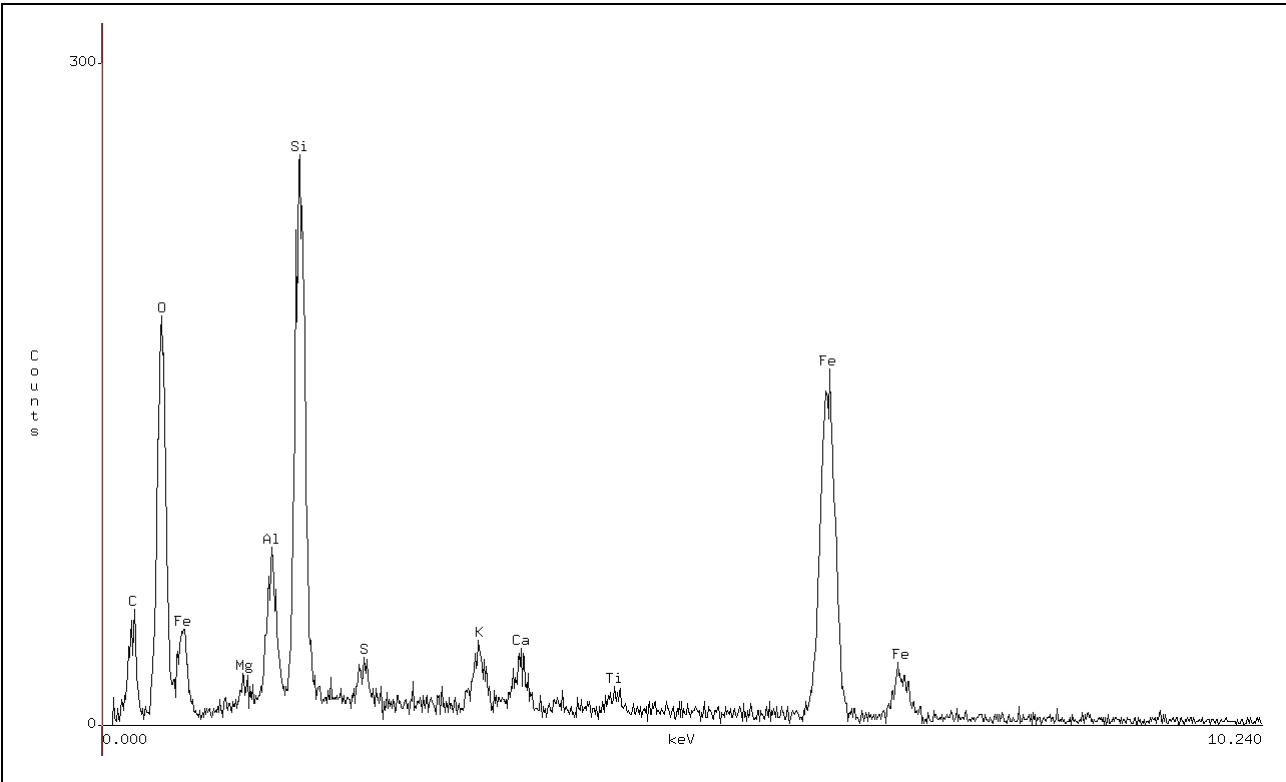
Quantitative Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=23.68 deg
Number of Iterations = 6

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	Compound Formula	Compound Wt %	No. of Cations
Mg-K	0.0120	2.575	2.79	3.10	+/- 0.16	MgO	5.13	1.075
Al-K	0.0627	2.065	10.49	12.94	+/- 0.23	Al2O3	24.45	4.050
Si-K	0.1141	1.982	17.62	22.62	+/- 0.28	SiO2	48.39	6.799
K -K	0.0249	1.296	1.81	3.23	+/- 0.14	K2O	3.89	0.697
Ca-K	0.0074	1.224	0.50	0.91	+/- 0.06	CaO	1.27	0.191
Ti-K	0.0035	1.239	0.20	0.44	+/- 0.07	TiO2	0.73	0.077
Fe-K	0.0944	1.195	4.42	11.29	+/- 0.40	Fe2O3	16.13	1.706
O -K	---	3.731	62.18	45.48 S	---	---	---	---
Total			100.00	100.00			100.00	14.595

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Spectre 3 : analyse quantitative de la "matrice"



Accelerating Voltage: 20 KeV

Live Time: 41 seconds

Take Off Angle: 23.6829°

Dead Time: 1.209

Quantitative Analysis

PROZA Correction Acc.Volt.= 20 kV Take-off Angle=23.68 deg
Number of Iterations = 5

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Err. (1-Sigma)	Compound Formula	Compound Wt %	No. of Cations
Mg-K	0.0024	3.497	0.84	0.82	+/- 0.15	MgO	1.36	0.321
Al-K	0.0183	2.542	4.27	4.65	+/- 0.26	Al2O3	8.79	1.638
Si-K	0.0821	2.006	14.53	16.47	+/- 0.32	SiO2	35.24	5.570
S -K	0.0065	1.655	0.83	1.07	+/- 0.09	SO3	2.67	0.317
K -K	0.0161	1.231	1.26	1.99	+/- 0.19	K2O	2.39	0.482
Ca-K	0.0148	1.152	1.06	1.71	+/- 0.20	CaO	2.39	0.405
Ti-K	0.0066	1.165	0.39	0.76	+/- 0.10	TiO2	1.27	0.151
Fe-K	0.2781	1.153	14.23	32.08	+/- 0.80	Fe2O3	45.87	5.455
O -K	---	3.110	62.60	40.44 S	---	---	---	---
Total			100.00	100.00			100.00	14.340

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

- ANNEXE III.5 -
EVOLUTION DE LA QUALITE DE L'EAU AU COURS
DES EXPERIENCES DE LESSIVAGE EN COLONNE

Echantillon	Date (jours)	L.S.D.	L.I.D.	Eau du Dogger (1ère série d'essais)				Eau du Dogger (2ème série d'essais)			
				14	22	29	70	191	7	21	80
pH	unités pH			7.38	7.31	7.25	7.55	7.55	7.7	7.55	7.82
Conductivité	mS/cm			0.493	0.429	0.484	0.36	0.4	0.35	0.43	0.42
Ca	mol/l	2.49 10 ⁻⁶	2.49 10 ⁻¹	2.84 10 ⁻³	2.08 10 ⁻³	2.77 10 ⁻³	1.96 10 ⁻³	2.16 10 ⁻³	1.81 10 ⁻³	2.26 10 ⁻³	1.97 10 ⁻³
Mg	mol/l	4.12 10 ⁻⁶	4.12 10 ⁻¹	3.21 10 ⁻⁴	3.05 10 ⁻⁴	3.13 10 ⁻⁴	3.29 10 ⁻⁴	3.50 10 ⁻⁴	3.29 10 ⁻⁴	3.21 10 ⁻⁴	3.05 10 ⁻⁴
Na	mol/l	4.35 10 ⁻⁶	4.35 10 ⁻¹	1.35 10 ⁻⁴	1.30 10 ⁻⁴	1.26 10 ⁻⁴	6.09 10 ⁻⁵	1.48 10 ⁻⁴	1.65 10 ⁻⁴	1.65 10 ⁻⁴	1.52 10 ⁻⁴
K	mol/l	7.67 10 ⁻⁶	2.56 10 ⁻¹	1.79 10 ⁻⁵	2.30 10 ⁻⁵	1.79 10 ⁻⁵	1.28 10 ⁻⁵	2.30 10 ⁻⁵	2.30 10 ⁻⁵	1.53 10 ⁻⁵	2.30 10 ⁻⁵
CO3	mol/l	5.00 10 ⁻⁵	1.67 10 ⁻¹	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.		< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.
HCO3	mol/l	4.92 10 ⁻⁵	1.64 10 ⁻¹	4.64 10 ⁻³	4.15 10 ⁻³	5.43 10 ⁻³	3.80 10 ⁻³	3.88 10 ⁻³	3.11 10 ⁻³	4.57 10 ⁻³	1.87 10 ⁻³
Cl	mol/l	2.82 10 ⁻⁶	2.82 10 ⁻¹	1.49 10 ⁻⁴	1.61 10 ⁻⁴	1.61 10 ⁻⁴	1.58 10 ⁻⁴	2.34 10 ⁻⁴	2.17 10 ⁻⁴	2.11 10 ⁻⁴	2.11 10 ⁻⁴
NO3	mol/l	8.06 10 ⁻⁶	1.61 10 ⁻¹	6.77 10 ⁻⁵	7.26 10 ⁻⁵	6.61 10 ⁻⁵	7.26 10 ⁻⁵	4.68 10 ⁻⁵	6.29 10 ⁻⁵	6.45 10 ⁻⁵	5.16 10 ⁻⁵
SO4	mol/l	1.04 10 ⁻⁶	1.04 10 ⁻¹	1.77 10 ⁻⁴	1.82 10 ⁻⁴	1.80 10 ⁻⁴	1.81 10 ⁻⁴	1.73 10 ⁻⁴	1.78 10 ⁻⁴	1.80 10 ⁻⁴	1.83 10 ⁻⁴
Ag	mol/l	4.63 10 ⁻⁸	9.27 10 ⁻⁵	< L.I.D.							
Al	mol/l	1.11 10 ⁻⁶	3.70 10 ⁻¹	< L.I.D.							
As	mol/l	1.34 10 ⁻⁷	1.34 10 ⁻⁴	< L.I.D.							
B	mol/l	9.26 10 ⁻⁶	9.26 10 ⁻⁴				5.74 10 ⁻⁶				
Ba	mol/l	3.64 10 ⁻⁸	7.28 10 ⁻⁵	8.74 10 ⁻⁸							
Be	mol/l	5.56 10 ⁻⁷	1.11 10 ⁻³	< L.I.D.							
Cd	mol/l	1.78 10 ⁻⁸	8.90 10 ⁻⁵	< L.I.D.							
Co	mol/l	3.40 10 ⁻⁸	1.70 10 ⁻⁴	< L.I.D.							
Cr	mol/l	9.62 10 ⁻⁸	1.92 10 ⁻⁴	3.27 10 ⁻⁷							
Cu	mol/l	3.15 10 ⁻⁸	1.57 10 ⁻⁴	4.72 10 ⁻⁸							
Fe	mol/l	3.58 10 ⁻⁷	1.79 10 ⁻¹	7.17 10 ⁻⁷	5.38 10 ⁻⁷	5.38 10 ⁻⁷	7.17 10 ⁻⁷	5.38 10 ⁻⁷	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.
Li	mol/l	1.45 10 ⁻⁶	1.45E+00	< L.I.D.							
Mn	mol/l	4.55 10 ⁻⁷	1.82 10 ⁻⁴								
Ni	mol/l	8.52 10 ⁻⁸	1.70 10 ⁻⁴	< L.I.D.							
Pb	mol/l	9.65 10 ⁻⁹	4.83 10 ⁻⁵	< L.I.D.							
SiO2	mol/l	8.32 10 ⁻⁶	1.66 10 ⁻¹	1.11 10 ⁻⁴							1.08 10 ⁻⁴
Sr	mol/l	5.71 10 ⁻⁷	1.14 10 ⁻¹	1.37 10 ⁻⁶	1.83 10 ⁻⁶	1.83 10 ⁻⁶	3.54 10 ⁻⁶	1.94 10 ⁻⁶			2.17 10 ⁻⁶
Zn	mol/l	7.65 10 ⁻⁸	1.53 10 ⁻¹	1.10 10 ⁻⁶							

* Date : nombre de jours après l'ouverture du système (mise en route du lessivage)

** L.S.D : Limite supérieure de Détection;

*** L.I.D. : Limite Inférieure de Détection;

Echantillon	Date (jours)*	L.S.D.**	L.I.D.***	TtG2						TtJ1					
				2	7	21	80	175		2	7	14	29	70	191
pH	unités pH			8.05	7.9	7.85	7.85	8.11		7.65	7.96	7.98	7.81	8.1	8.07
Conductivité	mS/cm			0.47	0.48	0.45	0.34	0.32		0.898	0.859	0.787	0.625	0.45	0.34
Ca	mol/l	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$2.49 \cdot 10^{-1}$	$1.93 \cdot 10^{-3}$	$2.01 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$		$2.39 \cdot 10^{-3}$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$
Mg	mol/l	$4.12 \cdot 10^{-6}$	$4.12 \cdot 10^{-1}$	$6.91 \cdot 10^{-4}$	$7.12 \cdot 10^{-4}$	$6.79 \cdot 10^{-4}$	$4.86 \cdot 10^{-4}$	$5.47 \cdot 10^{-4}$		$5.51 \cdot 10^{-4}$	$5.14 \cdot 10^{-4}$	$4.73 \cdot 10^{-4}$	$3.74 \cdot 10^{-4}$	$3.58 \cdot 10^{-4}$	$3.33 \cdot 10^{-4}$
Na	mol/l	$4.35 \cdot 10^{-6}$	$4.35 \cdot 10^{-1}$	$2.91 \cdot 10^{-4}$	$2.96 \cdot 10^{-4}$	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$		$4.88 \cdot 10^{-3}$	$4.30 \cdot 10^{-3}$	$3.90 \cdot 10^{-3}$	$2.89 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$3.70 \cdot 10^{-4}$
K	mol/l	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$2.56 \cdot 10^{-1}$	$8.70 \cdot 10^{-5}$	$8.70 \cdot 10^{-5}$	$7.93 \cdot 10^{-5}$	$6.39 \cdot 10^{-5}$	$5.37 \cdot 10^{-5}$		$1.30 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$9.46 \cdot 10^{-5}$	$7.16 \cdot 10^{-5}$	$5.12 \cdot 10^{-5}$
CO3	mol/l	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-1}$	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.		< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	
HCO3	mol/l	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^{-1}$	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-3}$	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$2.56 \cdot 10^{-3}$		$2.52 \cdot 10^{-3}$	$2.56 \cdot 10^{-3}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$
Cl	mol/l	$2.82 \cdot 10^{-6}$	$2.82 \cdot 10^{-1}$	$2.70 \cdot 10^{-4}$	$2.65 \cdot 10^{-4}$	$2.54 \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$		$9.13 \cdot 10^{-4}$	$8.65 \cdot 10^{-4}$	$7.52 \cdot 10^{-4}$	$5.58 \cdot 10^{-4}$	$3.07 \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{-4}$
NO3	mol/l	$8.06 \cdot 10^{-6}$	$1.61 \cdot 10^{-1}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$	< L.I.D.	< L.I.D.		$1.67 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$8.58 \cdot 10^{-4}$	$3.10 \cdot 10^{-4}$	$8.23 \cdot 10^{-5}$
SO4	mol/l	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$7.14 \cdot 10^{-4}$	$4.71 \cdot 10^{-4}$		$2.31 \cdot 10^{-3}$	$2.32 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$3.83 \cdot 10^{-4}$
Ag	mol/l	$4.63 \cdot 10^{-8}$	$9.27 \cdot 10^{-5}$							< L.I.D.					
Al	mol/l	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$3.70 \cdot 10^{-1}$							< L.I.D.					
As	mol/l	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$							< L.I.D.					
B	mol/l	$9.26 \cdot 10^{-6}$	$9.26 \cdot 10^{-4}$	$8.15 \cdot 10^{-6}$	$1.38 \cdot 10^{-5}$	$8.80 \cdot 10^{-6}$	$5.93 \cdot 10^{-6}$	$4.17 \cdot 10^{-6}$		$6.89 \cdot 10^{-5}$	$7.15 \cdot 10^{-5}$	$6.59 \cdot 10^{-5}$	$6.46 \cdot 10^{-5}$	$6.29 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-5}$
Ba	mol/l	$3.64 \cdot 10^{-8}$	$7.28 \cdot 10^{-5}$							$1.17 \cdot 10^{-7}$					
Be	mol/l	$5.56 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$							< L.I.D.					
Cd	mol/l	$1.78 \cdot 10^{-8}$	$8.90 \cdot 10^{-5}$							< L.I.D.					
Co	mol/l	$3.40 \cdot 10^{-8}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$							< L.I.D.					
Cr	mol/l	$9.62 \cdot 10^{-8}$	$1.92 \cdot 10^{-4}$							$1.35 \cdot 10^{-7}$					
Cu	mol/l	$3.15 \cdot 10^{-8}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$							< L.I.D.					
Fe	mol/l	$3.58 \cdot 10^{-7}$	$1.79 \cdot 10^{-1}$	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.		$5.38 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$	$7.17 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$
Li	mol/l	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$							< L.I.D.					
Mn	mol/l	$4.55 \cdot 10^{-7}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$												
Ni	mol/l	$8.52 \cdot 10^{-8}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$							< L.I.D.					
Pb	mol/l	$9.65 \cdot 10^{-9}$	$4.83 \cdot 10^{-5}$							< L.I.D.					
SiO2	mol/l	$8.32 \cdot 10^{-6}$	$1.66 \cdot 10^{-1}$				$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.15 \cdot 10^{-4}$		$1.66 \cdot 10^{-4}$					
Sr	mol/l	$5.71 \cdot 10^{-7}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$				$6.28 \cdot 10^{-6}$	$5.14 \cdot 10^{-6}$		$1.30 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-5}$	$8.56 \cdot 10^{-6}$
Zn	mol/l	$7.65 \cdot 10^{-8}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$							$6.57 \cdot 10^{-7}$					

* Date : nombre de jours après l'ouverture du système (mise en route du lessivage)

** L.S.D. : Limite supérieure de Détection;

*** L.I.D. : Limite Inférieure de Détection;

Echantillon		L.S.D.	**	L.I.D	***	TtJ2				TtB1						
Date (jours) [*]						2	7	21	80	175	2	7	14	29	97	191
pH	unités pH					7.99	8.1	7.82	7.58	8.12	7.83	8.01	7.63	7.99		7.8
Conductivité	mS/cm					0.54	0.54	0.49	0.38	0.31	2.014	1.892	1.727	1.411	0.89	0.49
Ca	mol/l	2.49 10 ⁻⁶	2.49 10 ⁻¹	1.19 10 ⁻³	1.24 10 ⁻³	1.27 10 ⁻³	1.09 10 ⁻³	9.65 10 ⁻⁴	4.13 10 ⁻³	5.34 10 ⁻³	4.74 10 ⁻³	3.84 10 ⁻³	1.88 10 ⁻³	1.64 10 ⁻³		
Mg	mol/l	4.12 10 ⁻⁶	4.12 10 ⁻¹	4.65 10 ⁻⁴	4.65 10 ⁻⁴	4.77 10 ⁻⁴	4.32 10 ⁻⁴	4.16 10 ⁻⁴	2.63 10 ⁻³	3.20 10 ⁻³	2.81 10 ⁻³	2.29 10 ⁻³	1.32 10 ⁻³	9.55 10 ⁻⁴		
Na	mol/l	4.35 10 ⁻⁶	4.35 10 ⁻¹	2.73 10 ⁻³	2.64 10 ⁻³	2.13 10 ⁻³	1.00 10 ⁻³	5.30 10 ⁻⁴	9.97 10 ⁻³	1.01 10 ⁻²	8.70 10 ⁻³	6.65 10 ⁻³	2.17 10 ⁻³	7.09 10 ⁻⁴		
K	mol/l	7.67 10 ⁻⁶	2.56 10 ⁻¹	1.43 10 ⁻⁴	1.46 10 ⁻⁴	1.38 10 ⁻⁴	1.15 10 ⁻⁴	8.70 10 ⁻⁵	1.74 10 ⁻⁴	1.56 10 ⁻⁴	1.64 10 ⁻⁴	1.36 10 ⁻⁴	9.21 10 ⁻⁵	7.67 10 ⁻⁵		
CO3	mol/l	5.00 10 ⁻⁵	1.67 10 ⁻¹	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.			
HCO3	mol/l	4.92 10 ⁻⁵	1.64 10 ⁻¹	2.59 10 ⁻³	2.66 10 ⁻³	2.82 10 ⁻³	2.77 10 ⁻³	2.52 10 ⁻³	3.07 10 ⁻³	3.87 10 ⁻³	3.92 10 ⁻³	3.70 10 ⁻³	3.31 10 ⁻³	3.36 10 ⁻³		
Cl	mol/l	2.82 10 ⁻⁶	2.82 10 ⁻¹	4.90 10 ⁻⁴	4.56 10 ⁻⁴	3.94 10 ⁻⁴	2.56 10 ⁻⁴	2.28 10 ⁻⁴	3.07 10 ⁻⁴	3.10 10 ⁻⁴	2.79 10 ⁻⁴	2.42 10 ⁻⁴	1.72 10 ⁻⁴	2.23 10 ⁻⁴		
NO3	mol/l	8.06 10 ⁻⁶	1.61 10 ⁻¹	1.27 10 ⁻⁴	1.24 10 ⁻⁴	1.13 10 ⁻⁴	4.35 10 ⁻⁵	4.84 10 ⁻⁶	9.68 10 ⁻⁶	< L.I.D.	1.45 10 ⁻⁵	2.58 10 ⁻⁵	5.65 10 ⁻⁵	4.68 10 ⁻⁵		
SO4	mol/l	1.04 10 ⁻⁶	1.04 10 ⁻¹	1.44 10 ⁻³	1.40 10 ⁻³	1.12 10 ⁻³	6.06 10 ⁻⁴	4.08 10 ⁻⁴	8.44 10 ⁻³	1.06 10 ⁻²	9.31 10 ⁻³	7.04 10 ⁻³	2.14 10 ⁻³	8.27 10 ⁻⁴		
Ag	mol/l	4.63 10 ⁻⁸	9.27 10 ⁻⁵							< L.I.D.						
Al	mol/l	1.11 10 ⁻⁶	3.70 10 ⁻¹							< L.I.D.						
As	mol/l	1.34 10 ⁻⁷	1.34 10 ⁻⁴							< L.I.D.						
B	mol/l	9.26 10 ⁻⁶	9.26 10 ⁻⁴	6.30 10 ⁻⁵	6.30 10 ⁻⁵	5.92 10 ⁻⁵	3.22 10 ⁻⁵	2.47 10 ⁻⁵	8.76 10 ⁻⁵	7.45 10 ⁻⁵	9.73 10 ⁻⁵	1.36 10 ⁻⁴	5.84 10 ⁻⁵	2.19 10 ⁻⁵		
Ba	mol/l	3.64 10 ⁻⁸	7.28 10 ⁻⁵							5.10 10 ⁻⁸						
Be	mol/l	5.56 10 ⁻⁷	1.11 10 ⁻³							< L.I.D.						
Cd	mol/l	1.78 10 ⁻⁸	8.90 10 ⁻⁵							< L.I.D.						
Co	mol/l	3.40 10 ⁻⁸	1.70 10 ⁻⁴							< L.I.D.						
Cr	mol/l	9.62 10 ⁻⁸	1.92 10 ⁻⁴							1.54 10 ⁻⁷						
Cu	mol/l	3.15 10 ⁻⁸	1.57 10 ⁻⁴							4.72 10 ⁻⁸						
Fe	mol/l	3.58 10 ⁻⁷	1.79 10 ⁻¹	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	7.17 10 ⁻⁷	5.38 10 ⁻⁷	8.96 10 ⁻⁷	7.17 10 ⁻⁷	5.38 10 ⁻⁷	7.17 10 ⁻⁷
Li	mol/l	1.45 10 ⁻⁶	1.45E+00							4.35 10 ⁻⁶						
Mn	mol/l	4.55 10 ⁻⁷	1.82 10 ⁻⁴							6.38 10 ⁻⁷	1.62 10 ⁻⁶	1.79 10 ⁻⁶	1.06 10 ⁻⁶			
Ni	mol/l	8.52 10 ⁻⁸	1.70 10 ⁻⁴							< L.I.D.						
Pb	mol/l	9.65 10 ⁻⁹	4.83 10 ⁻⁵							< L.I.D.						
SiO2	mol/l	8.32 10 ⁻⁶	1.66 10 ⁻¹						1.50 10 ⁻⁴	1.16 10 ⁻⁴	1.40 10 ⁻⁴					
Sr	mol/l	5.71 10 ⁻⁷	1.14 10 ⁻¹						8.90 10 ⁻⁶	7.65 10 ⁻⁶	2.75 10 ⁻⁵	3.56 10 ⁻⁵	4.57 10 ⁻⁵	5.94 10 ⁻⁵	2.28 10 ⁻⁵	1.35 10 ⁻⁵
Zn	mol/l	7.65 10 ⁻⁸	1.53 10 ⁻¹								1.27 10 ⁻⁶					

* Date : nombre de jours après l'ouverture du système (mise en route du lessivage)

** L.S.D : Limite supérieure de Détection;

*** L.I.D. : Limite Inférieure de Détection;

Echantillon		L.S.D.	**	L.I.D.	***	TtB2					TtB3				
Date (jours)*						2	7	21	80	175	2	7	21	80	175
pH	unités pH					8.1	7.75	7.88	8.03	8.08	7.71	7.71	7.67	7.92	8.02
Conductivité	mS/cm					2.68	2.82	2.24	1.05	0.66	1.18	1.13	0.96	0.53	0.43
Ca	mol/l	2.49 10 ⁻⁶		2.49 10 ⁻¹		7.68 10 ⁻³	8.38 10 ⁻³	6.53 10 ⁻³	2.62 10 ⁻³	1.85 10 ⁻³	6.01 10 ⁻³	5.79 10 ⁻³	4.76 10 ⁻³	2.08 10 ⁻³	1.71 10 ⁻³
Mg	mol/l	4.12 10 ⁻⁶		4.12 10 ⁻¹		5.76 10 ⁻³	6.34 10 ⁻³	4.86 10 ⁻³	2.00 10 ⁻³	1.47 10 ⁻³	1.89 10 ⁻³	1.75 10 ⁻³	1.45 10 ⁻³	6.71 10 ⁻⁴	6.34 10 ⁻⁴
Na	mol/l	4.35 10 ⁻⁶		4.35 10 ⁻¹		1.38 10 ⁻²	1.31 10 ⁻²	9.96 10 ⁻³	3.27 10 ⁻³	1.20 10 ⁻³	1.12 10 ⁻³	1.06 10 ⁻³	8.43 10 ⁻⁴	3.91 10 ⁻⁴	2.52 10 ⁻⁴
K	mol/l	7.67 10 ⁻⁶		2.56 10 ⁻¹		2.12 10 ⁻⁴	2.30 10 ⁻⁴	2.05 10 ⁻⁴	1.36 10 ⁻⁴	9.72 10 ⁻⁵	1.23 10 ⁻⁴	1.25 10 ⁻⁴	1.02 10 ⁻⁴	7.93 10 ⁻⁵	6.39 10 ⁻⁵
CO3	mol/l	5.00 10 ⁻⁵		1.67 10 ⁻¹		< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.
HCO3	mol/l	4.92 10 ⁻⁵		1.64 10 ⁻¹		2.25 10 ⁻³	2.87 10 ⁻³	2.52 10 ⁻³	2.11 10 ⁻³	3.64 10 ⁻³	2.13 10 ⁻³	2.21 10 ⁻³	2.33 10 ⁻³	1.79 10 ⁻³	2.84 10 ⁻³
Cl	mol/l	2.82 10 ⁻⁶		2.82 10 ⁻¹		4.03 10 ⁻⁴	3.89 10 ⁻⁴	3.44 10 ⁻⁴	2.45 10 ⁻⁴	2.25 10 ⁻⁴	3.10 10 ⁻⁴	2.99 10 ⁻⁴	2.73 10 ⁻⁴	2.28 10 ⁻⁴	2.20 10 ⁻⁴
NO3	mol/l	8.06 10 ⁻⁶		1.61 10 ⁻¹		1.02 10 ⁻⁴	6.77 10 ⁻⁵	1.61 10 ⁻⁶	< L.I.D.	9.68 10 ⁻⁶	1.71 10 ⁻⁴	1.71 10 ⁻⁴	1.21 10 ⁻⁴	< L.I.D.	1.13 10 ⁻⁵
SO4	mol/l	1.04 10 ⁻⁶		1.04 10 ⁻¹		1.73 10 ⁻²	1.83 10 ⁻²	1.40 10 ⁻²	5.24 10 ⁻³	2.06 10 ⁻³	6.40 10 ⁻³	5.98 10 ⁻³	4.67 10 ⁻³	1.96 10 ⁻³	9.66 10 ⁻⁴
Ag	mol/l	4.63 10 ⁻⁸		9.27 10 ⁻⁵											
Al	mol/l	1.11 10 ⁻⁶		3.70 10 ⁻¹											
As	mol/l	1.34 10 ⁻⁷		1.34 10 ⁻⁴											
B	mol/l	9.26 10 ⁻⁶		9.26 10 ⁻⁴		1.07 10 ⁻⁴	1.20 10 ⁻⁴	1.14 10 ⁻⁴	4.35 10 ⁻⁵	2.86 10 ⁻⁵	8.61 10 ⁻⁵	7.00 10 ⁻⁵	7.59 10 ⁻⁵	3.57 10 ⁻⁵	2.27 10 ⁻⁵
Ba	mol/l	3.64 10 ⁻⁸		7.28 10 ⁻⁵											
Be	mol/l	5.56 10 ⁻⁷		1.11 10 ⁻³											
Cd	mol/l	1.78 10 ⁻⁸		8.90 10 ⁻⁵											
Co	mol/l	3.40 10 ⁻⁸		1.70 10 ⁻⁴											
Cr	mol/l	9.62 10 ⁻⁸		1.92 10 ⁻⁴											
Cu	mol/l	3.15 10 ⁻⁸		1.57 10 ⁻⁴											
Fe	mol/l	3.58 10 ⁻⁷		1.79 10 ⁻¹		< L.I.D.	3.58 10 ⁻⁷	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.
Li	mol/l	1.45 10 ⁻⁶		1.45E+00											
Mn	mol/l	4.55 10 ⁻⁷		1.82 10 ⁻⁴		1.82 10 ⁻⁷	5.83 10 ⁻⁷				1.64 10 ⁻⁷	2.19 10 ⁻⁷	3.28 10 ⁻⁷	1.28 10 ⁻⁷	
Ni	mol/l	8.52 10 ⁻⁸		1.70 10 ⁻⁴											
Pb	mol/l	9.65 10 ⁻⁹		4.83 10 ⁻⁵											
SiO2	mol/l	8.32 10 ⁻⁶		1.66 10 ⁻¹											
Sr	mol/l	5.71 10 ⁻⁷		1.14 10 ⁻¹											
Zn	mol/l	7.65 10 ⁻⁸		1.53 10 ⁻¹											

* Date : nombre de jours après l'ouverture du système (mise en route du lessivage)

** L.S.D : Limite supérieure de Détection;

*** L.I.D. : Limite Inférieure de Détection;

Echantillon	Date (jours)	L.S.D.	L.I.D.	TbBG1							TbBG2						
				4	7	14	29	97	191	2	7	21	80	175			
pH	unités pH			7.92	7.79	7.46	7.97	8.01	8.1	8.03	7.72	7.59	7.68	8.23			
Conductivité	mS/cm			3.732	3.658	3.403	2.877	1.77	0.66	2.51	2.53	2.01	0.99	0.65			
Ca	mol/l	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$2.49 \cdot 10^{-1}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-2}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$	$8.38 \cdot 10^{-3}$	$8.98 \cdot 10^{-3}$	$6.68 \cdot 10^{-3}$	$2.62 \cdot 10^{-3}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$			
Mg	mol/l	$4.12 \cdot 10^{-6}$	$4.12 \cdot 10^{-1}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$1.10 \cdot 10^{-2}$	$9.88 \cdot 10^{-3}$	$8.48 \cdot 10^{-3}$	$3.37 \cdot 10^{-3}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$9.38 \cdot 10^{-3}$	$3.61 \cdot 10^{-3}$	$2.40 \cdot 10^{-3}$			
Na	mol/l	$4.35 \cdot 10^{-6}$	$4.35 \cdot 10^{-1}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$7.83 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^{-3}$	$5.83 \cdot 10^{-4}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$4.70 \cdot 10^{-4}$	$2.48 \cdot 10^{-4}$			
K	mol/l	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$2.56 \cdot 10^{-1}$	$2.15 \cdot 10^{-4}$	$2.15 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$7.93 \cdot 10^{-5}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$	$1.89 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-4}$	$9.97 \cdot 10^{-5}$	$6.91 \cdot 10^{-5}$			
CO3	mol/l	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-1}$	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.		< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.			
HCO3	mol/l	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$1.64 \cdot 10^{-1}$	$2.07 \cdot 10^{-3}$	$2.92 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$2.75 \cdot 10^{-3}$	$2.62 \cdot 10^{-3}$	$2.23 \cdot 10^{-3}$	$2.95 \cdot 10^{-3}$	$3.25 \cdot 10^{-3}$	$4.46 \cdot 10^{-3}$	$5.03 \cdot 10^{-3}$			
Cl	mol/l	$2.82 \cdot 10^{-6}$	$2.82 \cdot 10^{-1}$	$7.30 \cdot 10^{-4}$	$7.15 \cdot 10^{-4}$	$6.31 \cdot 10^{-4}$	$4.73 \cdot 10^{-4}$	$2.08 \cdot 10^{-4}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$	$3.83 \cdot 10^{-4}$	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{-4}$			
NO3	mol/l	$8.06 \cdot 10^{-6}$	$1.61 \cdot 10^{-1}$	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	$-8.06 \cdot 10^{-6}$	$3.55 \cdot 10^{-5}$	$3.39 \cdot 10^{-5}$	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$	$4.84 \cdot 10^{-6}$	$4.52 \cdot 10^{-5}$			
SO4	mol/l	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-1}$	$2.43 \cdot 10^{-2}$	$2.68 \cdot 10^{-2}$	$2.42 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$	$7.26 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-2}$	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$4.12 \cdot 10^{-3}$	$1.48 \cdot 10^{-3}$			
Ag	mol/l	$4.63 \cdot 10^{-8}$	$9.27 \cdot 10^{-5}$	< L.I.D.													
Al	mol/l	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$3.70 \cdot 10^{-1}$	< L.I.D.													
As	mol/l	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$	< L.I.D.													
B	mol/l	$9.26 \cdot 10^{-6}$	$9.26 \cdot 10^{-4}$	$7.38 \cdot 10^{-5}$	$7.95 \cdot 10^{-5}$	$6.34 \cdot 10^{-5}$	$5.80 \cdot 10^{-5}$	$5.08 \cdot 10^{-5}$	$1.67 \cdot 10^{-5}$	$2.85 \cdot 10^{-5}$	$3.11 \cdot 10^{-5}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-5}$			
Ba	mol/l	$3.64 \cdot 10^{-8}$	$7.28 \cdot 10^{-5}$	$-3.64 \cdot 10^{-8}$													
Be	mol/l	$5.56 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$	< L.I.D.													
Cd	mol/l	$1.78 \cdot 10^{-8}$	$8.90 \cdot 10^{-5}$	< L.I.D.													
Co	mol/l	$3.40 \cdot 10^{-8}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$	< L.I.D.													
Cr	mol/l	$9.62 \cdot 10^{-8}$	$1.92 \cdot 10^{-4}$	$1.92 \cdot 10^{-7}$													
Cu	mol/l	$3.15 \cdot 10^{-8}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$	$6.30 \cdot 10^{-8}$													
Fe	mol/l	$3.58 \cdot 10^{-7}$	$1.79 \cdot 10^{-1}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$	$3.58 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$	$3.58 \cdot 10^{-7}$	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.			
Li	mol/l	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$1.45E+00$	$4.35 \cdot 10^{-6}$													
Mn	mol/l	$4.55 \cdot 10^{-7}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$5.39 \cdot 10^{-6}$	$2.64 \cdot 10^{-5}$	$2.36 \cdot 10^{-5}$	$7.27 \cdot 10^{-6}$			$2.06 \cdot 10^{-6}$	$3.77 \cdot 10^{-6}$	$1.88 \cdot 10^{-6}$					
Ni	mol/l	$8.52 \cdot 10^{-8}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$2.90 \cdot 10^{-7}$													
Pb	mol/l	$9.65 \cdot 10^{-9}$	$4.83 \cdot 10^{-5}$	< L.I.D.													
SiO2	mol/l	$8.32 \cdot 10^{-6}$	$1.66 \cdot 10^{-1}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$													
Sr	mol/l	$5.71 \cdot 10^{-7}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$5.34 \cdot 10^{-5}$	$6.59 \cdot 10^{-5}$	$5.31 \cdot 10^{-5}$	$4.94 \cdot 10^{-5}$	$3.42 \cdot 10^{-5}$	$1.34 \cdot 10^{-5}$				$5.16 \cdot 10^{-5}$	$6.82 \cdot 10^{-5}$			
Zn	mol/l	$7.65 \cdot 10^{-8}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$	$1.24 \cdot 10^{-6}$										$1.71 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-5}$		

* Date : nombre de jours après l'ouverture du système (mise en route du lessivage)

** L.S.D : Limite supérieure de Détection;

*** L.I.D. : Limite Inférieure de Détection;

Echantillon	L.S.D.**	L.I.D.***	TbGJ1						TbGJ2					
			2	7	14	29	97	191	2	7	14	29	97	191
Date (jours)*														
pH	unités pH		7.99	7.96	8.06	7.97	8.05	8.17	7.86	7.89	8.01	7.94	7.98	8.1
Conductivité	mS/cm		2.879	2.825	2.56	2.016	1.23	0.56	4.296	4.019	3.683	3.032	1.83	0.66
Ca	mol/l	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$7.33 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-2}$	$8.75 \cdot 10^{-3}$	$6.11 \cdot 10^{-3}$	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-2}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$	$2.16 \cdot 10^{-3}$
Mg	mol/l	$4.12 \cdot 10^{-6}$	$5.58 \cdot 10^{-3}$	$6.91 \cdot 10^{-3}$	$6.13 \cdot 10^{-3}$	$4.57 \cdot 10^{-3}$	$2.22 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-2}$	$8.40 \cdot 10^{-3}$	$3.36 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$
Na	mol/l	$4.35 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$9.91 \cdot 10^{-3}$	$7.61 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	$7.74 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$9.00 \cdot 10^{-3}$	$2.93 \cdot 10^{-3}$	$8.57 \cdot 10^{-4}$
K	mol/l	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$2.30 \cdot 10^{-4}$	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$2.28 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-4}$	$9.97 \cdot 10^{-5}$	$3.25 \cdot 10^{-4}$	$3.17 \cdot 10^{-4}$	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$2.71 \cdot 10^{-4}$	$1.84 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-4}$
CO3	mol/l	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$		$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$	$< \text{L.I.D.}$	
HCO3	mol/l	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$2.08 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-3}$	$2.66 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$3.36 \cdot 10^{-3}$	$3.44 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$2.43 \cdot 10^{-3}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$2.31 \cdot 10^{-3}$	$2.59 \cdot 10^{-3}$	$2.87 \cdot 10^{-3}$
Cl	mol/l	$2.82 \cdot 10^{-6}$	$6.20 \cdot 10^{-4}$	$6.39 \cdot 10^{-4}$	$5.63 \cdot 10^{-4}$	$4.37 \cdot 10^{-4}$	$2.08 \cdot 10^{-4}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$	$6.90 \cdot 10^{-4}$	$7.13 \cdot 10^{-4}$	$6.23 \cdot 10^{-4}$	$4.70 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$
NO3	mol/l	$8.06 \cdot 10^{-6}$	$2.78 \cdot 10^{-3}$	$2.79 \cdot 10^{-3}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$2.77 \cdot 10^{-4}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$9.24 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$7.90 \cdot 10^{-3}$	$5.94 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$
SO4	mol/l	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$1.71 \cdot 10^{-2}$	$1.49 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$3.98 \cdot 10^{-3}$	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$2.38 \cdot 10^{-2}$	$2.06 \cdot 10^{-2}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$	$7.17 \cdot 10^{-3}$	$2.27 \cdot 10^{-3}$
Ag	mol/l	$4.63 \cdot 10^{-8}$	$< \text{L.I.D.}$						$< \text{L.I.D.}$					
Al	mol/l	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$< \text{L.I.D.}$						$< \text{L.I.D.}$					
As	mol/l	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$< \text{L.I.D.}$						$< \text{L.I.D.}$					
B	mol/l	$9.26 \cdot 10^{-6}$	$7.88 \cdot 10^{-5}$	$7.57 \cdot 10^{-5}$	$7.16 \cdot 10^{-5}$	$5.41 \cdot 10^{-5}$	$7.40 \cdot 10^{-5}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$7.60 \cdot 10^{-5}$	$6.48 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-5}$	$6.20 \cdot 10^{-5}$	$6.02 \cdot 10^{-5}$	$2.27 \cdot 10^{-5}$
Ba	mol/l	$3.64 \cdot 10^{-8}$	$5.10 \cdot 10^{-8}$						$< \text{L.I.D.}$					
Be	mol/l	$5.56 \cdot 10^{-7}$	$< \text{L.I.D.}$						$< \text{L.I.D.}$					
Cd	mol/l	$1.78 \cdot 10^{-8}$	$< \text{L.I.D.}$						$< \text{L.I.D.}$					
Co	mol/l	$3.40 \cdot 10^{-8}$	$< \text{L.I.D.}$						$< \text{L.I.D.}$					
Cr	mol/l	$9.62 \cdot 10^{-8}$	$2.50 \cdot 10^{-7}$						$3.46 \cdot 10^{-7}$					
Cu	mol/l	$3.15 \cdot 10^{-8}$	$2.05 \cdot 10^{-7}$						$6.30 \cdot 10^{-8}$					
Fe	mol/l	$3.58 \cdot 10^{-7}$	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$	$7.17 \cdot 10^{-7}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$	$3.58 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$	$1.25 \cdot 10^{-6}$	$7.17 \cdot 10^{-7}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$	$7.17 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$	$5.38 \cdot 10^{-7}$
Li	mol/l	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$2.90 \cdot 10^{-6}$						$2.90 \cdot 10^{-6}$					
Mn	mol/l	$4.55 \cdot 10^{-7}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$	$3.19 \cdot 10^{-6}$	$2.42 \cdot 10^{-6}$				$2.15 \cdot 10^{-6}$	$3.81 \cdot 10^{-6}$	$2.95 \cdot 10^{-6}$	$2.17 \cdot 10^{-6}$		
Ni	mol/l	$8.52 \cdot 10^{-8}$	$1.53 \cdot 10^{-7}$						$3.24 \cdot 10^{-7}$					
Pb	mol/l	$9.65 \cdot 10^{-9}$	$< \text{L.I.D.}$						$< \text{L.I.D.}$					
SiO2	mol/l	$8.32 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$						$9.82 \cdot 10^{-5}$					
Sr	mol/l	$5.71 \cdot 10^{-7}$	$2.69 \cdot 10^{-5}$	$4.85 \cdot 10^{-5}$	$3.97 \cdot 10^{-5}$	$2.82 \cdot 10^{-5}$	$2.28 \cdot 10^{-5}$	$1.43 \cdot 10^{-5}$	$4.61 \cdot 10^{-5}$	$5.15 \cdot 10^{-5}$	$5.94 \cdot 10^{-5}$	$5.61 \cdot 10^{-5}$	$3.08 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-5}$
Zn	mol/l	$7.65 \cdot 10^{-8}$	$1.51 \cdot 10^{-6}$						$1.31 \cdot 10^{-6}$					

* Date : nombre de jours après l'ouverture du système (mise en route du lessivage)

** L.S.D. : Limite supérieure de Détection;

*** L.I.D. : Limite Inférieure de Détection;

Echantillon	L.S.D.	L.I.D.	TbGJ3					TbJR				
			2	7	21	80	175	4	7	14	29	97
Date (jours)*												
pH	unités pH		7.89	7.83	7.69	8.05	8.06	7.94	7.97	7.94	8.05	8.03
Conductivité	mS/cm		2.9	2.93	2.37	1.18	0.69	2.81	2.707	2.467	1.977	1.23
Ca	mol/l	$2.49 \cdot 10^{-6}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$8.35 \cdot 10^{-3}$	$3.39 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-3}$	$5.24 \cdot 10^{-3}$	$4.64 \cdot 10^{-3}$	$3.54 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-3}$
Mg	mol/l	$4.12 \cdot 10^{-6}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$1.26 \cdot 10^{-2}$	$9.59 \cdot 10^{-3}$	$3.79 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$9.96 \cdot 10^{-3}$	$8.02 \cdot 10^{-3}$	$3.83 \cdot 10^{-3}$
Na	mol/l	$4.35 \cdot 10^{-6}$	$2.71 \cdot 10^{-3}$	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$2.13 \cdot 10^{-3}$	$8.35 \cdot 10^{-4}$	$3.78 \cdot 10^{-4}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$	$9.43 \cdot 10^{-3}$	$8.48 \cdot 10^{-3}$	$6.26 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-3}$
K	mol/l	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$4.30 \cdot 10^{-4}$	$4.27 \cdot 10^{-4}$	$3.68 \cdot 10^{-4}$	$2.46 \cdot 10^{-4}$	$1.59 \cdot 10^{-4}$	$2.97 \cdot 10^{-4}$	$2.74 \cdot 10^{-4}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	$2.23 \cdot 10^{-4}$	$1.43 \cdot 10^{-4}$
CO3	mol/l	$5.00 \cdot 10^{-5}$	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.	< L.I.D.
HCO3	mol/l	$4.92 \cdot 10^{-5}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$1.82 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	$3.31 \cdot 10^{-3}$	$2.70 \cdot 10^{-3}$	$2.74 \cdot 10^{-3}$	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$	$4.43 \cdot 10^{-3}$
Cl	mol/l	$2.82 \cdot 10^{-6}$	$4.85 \cdot 10^{-4}$	$4.79 \cdot 10^{-4}$	$4.00 \cdot 10^{-4}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{-4}$	$6.11 \cdot 10^{-4}$	$5.97 \cdot 10^{-4}$	$5.21 \cdot 10^{-4}$	$3.97 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$
NO3	mol/l	$8.06 \cdot 10^{-6}$	$4.90 \cdot 10^{-3}$	$4.85 \cdot 10^{-3}$	$3.37 \cdot 10^{-3}$	$8.31 \cdot 10^{-4}$	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$7.63 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{-4}$
SO4	mol/l	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$	$1.86 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^{-2}$	$6.11 \cdot 10^{-3}$	$2.20 \cdot 10^{-3}$	$1.76 \cdot 10^{-2}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$	$1.55 \cdot 10^{-2}$	$1.15 \cdot 10^{-2}$	$3.65 \cdot 10^{-3}$
Ag	mol/l	$4.63 \cdot 10^{-8}$	$9.27 \cdot 10^{-5}$					< L.I.D.				
Al	mol/l	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$3.70 \cdot 10^{-1}$					< L.I.D.				
As	mol/l	$1.34 \cdot 10^{-7}$	$1.34 \cdot 10^{-4}$					< L.I.D.				
B	mol/l	$9.26 \cdot 10^{-6}$	$4.91 \cdot 10^{-5}$	$5.14 \cdot 10^{-5}$	$4.37 \cdot 10^{-5}$	$2.19 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$	$3.98 \cdot 10^{-5}$	$2.94 \cdot 10^{-5}$	$3.03 \cdot 10^{-5}$	$2.73 \cdot 10^{-5}$	$3.52 \cdot 10^{-5}$
Ba	mol/l	$3.64 \cdot 10^{-8}$	$7.28 \cdot 10^{-5}$					< L.I.D.				
Be	mol/l	$5.56 \cdot 10^{-7}$	$1.11 \cdot 10^{-3}$					< L.I.D.				
Cd	mol/l	$1.78 \cdot 10^{-8}$	$8.90 \cdot 10^{-5}$					< L.I.D.				
Co	mol/l	$3.40 \cdot 10^{-8}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$					< L.I.D.				
Cr	mol/l	$9.62 \cdot 10^{-8}$	$1.92 \cdot 10^{-4}$					$5.00 \cdot 10^{-7}$				
Cu	mol/l	$3.15 \cdot 10^{-8}$	$1.57 \cdot 10^{-4}$					$4.57 \cdot 10^{-7}$				
Fe	mol/l	$3.58 \cdot 10^{-7}$	$1.79 \cdot 10^{-1}$	< L.I.D.	$7.17 \cdot 10^{-7}$	< L.I.D.	< L.I.D.	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$	$7.17 \cdot 10^{-7}$	$8.96 \cdot 10^{-7}$	$3.58 \cdot 10^{-7}$
Li	mol/l	$1.45 \cdot 10^{-6}$	$1.45E+00$					$1.45 \cdot 10^{-6}$				
Mn	mol/l	$4.55 \cdot 10^{-7}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$1.46 \cdot 10^{-7}$			$1.15 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$1.11 \cdot 10^{-6}$	$5.83 \cdot 10^{-7}$	
Ni	mol/l	$8.52 \cdot 10^{-8}$	$1.70 \cdot 10^{-4}$					$2.39 \cdot 10^{-7}$				
Pb	mol/l	$9.65 \cdot 10^{-9}$	$4.83 \cdot 10^{-5}$					< L.I.D.				
SiO2	mol/l	$8.32 \cdot 10^{-6}$	$1.66 \cdot 10^{-1}$				$6.32 \cdot 10^{-5}$	$3.83 \cdot 10^{-5}$				
Sr	mol/l	$5.71 \cdot 10^{-7}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$				$2.26 \cdot 10^{-5}$	$2.03 \cdot 10^{-5}$	$3.33 \cdot 10^{-5}$	$3.08 \cdot 10^{-5}$	$2.37 \cdot 10^{-5}$	$1.60 \cdot 10^{-5}$
Zn	mol/l	$7.65 \cdot 10^{-8}$	$1.53 \cdot 10^{-1}$					$1.79 \cdot 10^{-6}$				

* Date : nombre de jours après l'ouverture du système (mise en route du lessivage)

** L.S.D. : Limite supérieure de Détection;

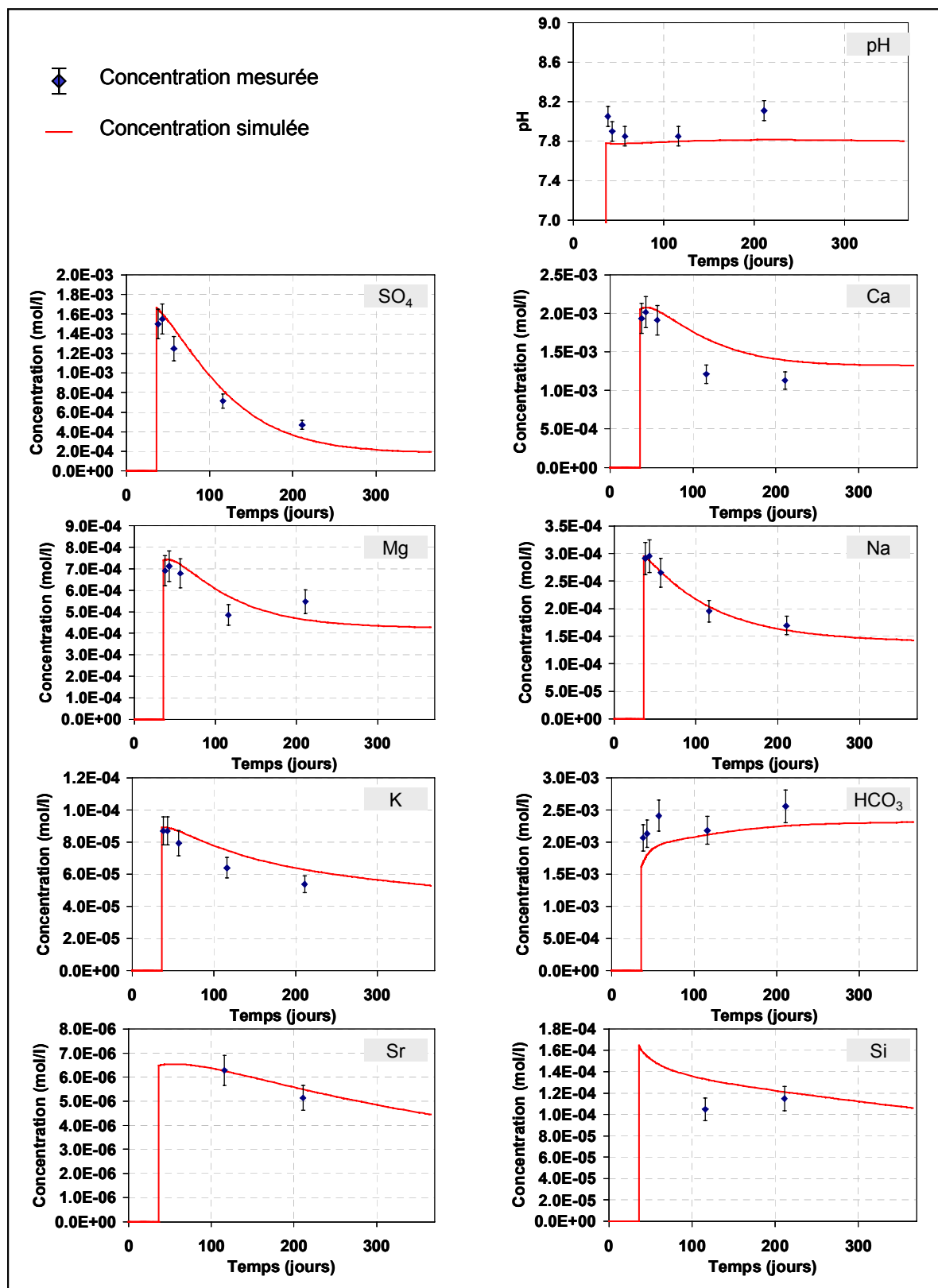
*** L.I.D. : Limite Inférieure de Détection;

- ANNEXE IV.1 -
COMPOSITION MINÉRALOGIQUE CALCULÉE DE LA FRACTION FINE DE CHAQUE
ECHANTILLON POUR LES ESSAIS EN RÉACTEURS FERMES (MOL/KG DE ROCHE).

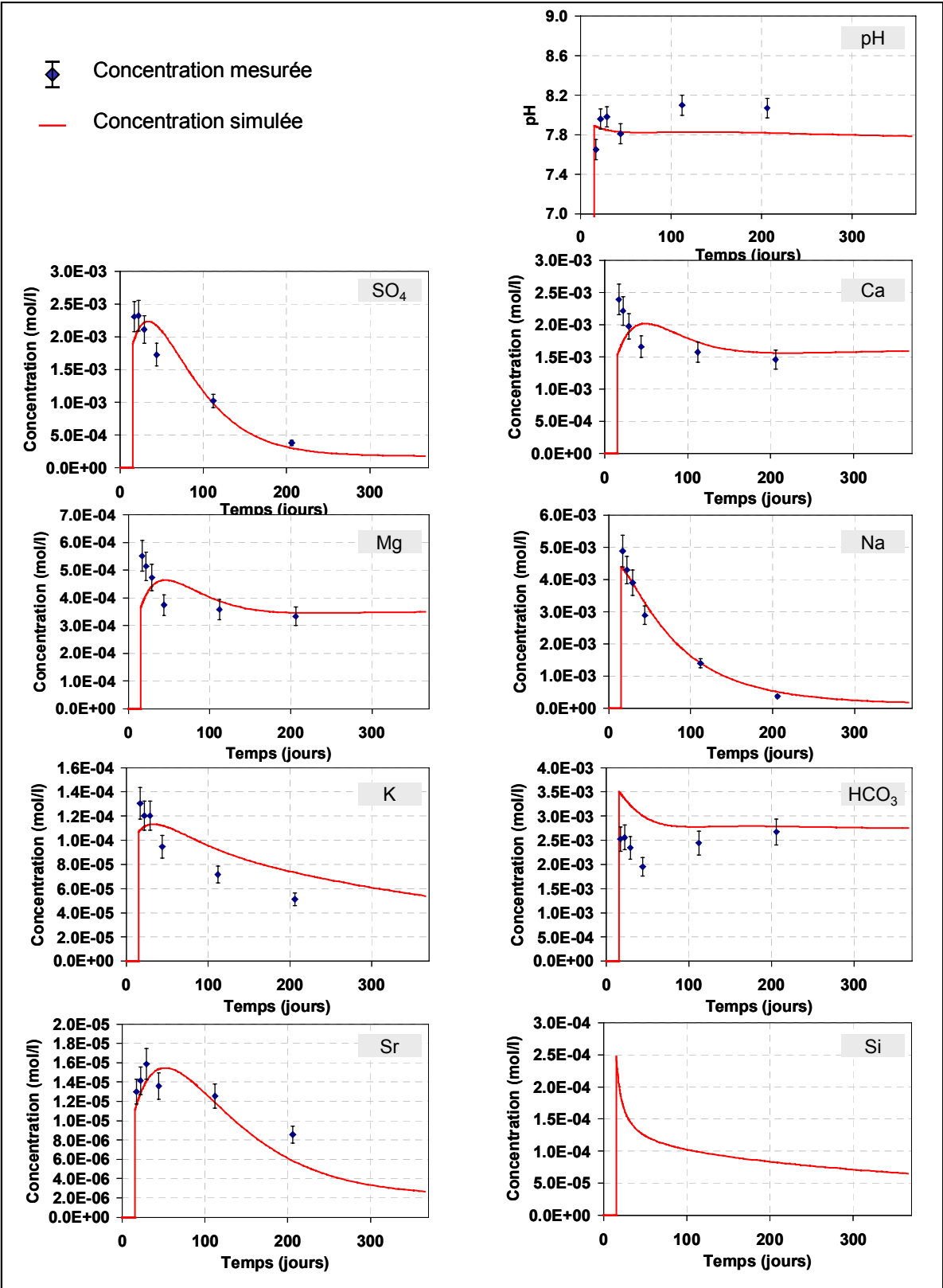
	TtB2	TbBG1	TbGJ1	TbGJ2	TbGJ3
Al(OH) ₃	7.17 10 ⁻¹	4.95 10 ⁻¹	6.91 10 ⁻¹	8.10 10 ⁻¹	5.96 10 ⁻¹
Albite	3.37 10 ⁻²	3.82 10 ⁻²	2.52 10 ⁻²	6.90 10 ⁻³	3.95 10 ⁻²
Calcedoine	1.85 10 ⁻¹	1.77 10 ⁻¹	1.49 10 ⁻¹	1.98 10 ⁻¹	1.68 10 ⁻¹
Calcite	2.03	4.21	2.73	1.90	2.63
Célestite	7.83 10 ⁻⁵	8.17 10 ⁻⁵	5.71 10 ⁻⁵	8.04 10 ⁻⁵	8.81 10 ⁻⁵
Chlorite	1.27 10 ⁻¹	9.86 10 ⁻²	9.90 10 ⁻²	1.05 10 ⁻¹	1.05 10 ⁻¹
Dolomite	5.31 10 ⁻²	4.11 10 ⁻²	4.13 10 ⁻²	4.36 10 ⁻²	4.37 10 ⁻²
Fe(OH) ₃	3.44 10 ⁻¹	1.29 10 ⁻¹	3.36 10 ⁻¹	3.31 10 ⁻¹	3.13 10 ⁻¹
Gibbsite	1.79 10 ⁻¹	1.24 10 ⁻¹	1.73 10 ⁻¹	2.02 10 ⁻¹	1.49 10 ⁻¹
Goethite	2.92	1.10	2.85	2.81	2.66
Gypse	1.54 10 ⁻²	2.55 10 ⁻²	1.46 10 ⁻²	2.39 10 ⁻²	1.66 10 ⁻²
Hématite	8.60 10 ⁻²	3.22 10 ⁻²	8.39 10 ⁻²	8.28 10 ⁻²	7.83 10 ⁻²
K-mica	1.36 10 ⁻¹	1.13 10 ⁻¹	1.25 10 ⁻¹	1.76 10 ⁻¹	1.41 10 ⁻¹
K-feldspar	9.04 10 ⁻²	7.53 10 ⁻²	8.36 10 ⁻²	1.18 10 ⁻¹	9.37 10 ⁻²
Pyrite	7.33 10 ⁻²	1.10 10 ⁻¹	7.05 10 ⁻²	1.22 10 ⁻¹	7.89 10 ⁻²
Quartz	3.51	3.37	2.83	3.77	3.18
Sidérite	1.07 10 ⁻¹	2.22 10 ⁻¹	1.44 10 ⁻¹	1.00 10 ⁻¹	1.38 10 ⁻¹
Strontianite	2.83 10 ⁻³	4.77 10 ⁻³	3.25 10 ⁻³	2.72 10 ⁻³	2.94 10 ⁻³
X_Na	1.14 10 ⁻²	1.02 10 ⁻²	1.03 10 ⁻²	1.25 10 ⁻²	2.40 10 ⁻³
X_K	1.13 10 ⁻³	7.52 10 ⁻⁴	1.23 10 ⁻³	1.28 10 ⁻³	1.44 10 ⁻³
X_Ca0.5	7.21 10 ⁻¹	3.22 10 ⁻¹	6.68 10 ⁻¹	5.30 10 ⁻¹	5.61 10 ⁻¹
X_Mg0.5	3.56 10 ⁻²	2.72 10 ⁻²	3.31 10 ⁻²	3.68 10 ⁻²	4.31 10 ⁻²
X_H	1.68 10 ⁻¹	9.90 10 ⁻²	1.89 10 ⁻¹	1.51 10 ⁻¹	1.50 10 ⁻¹
M _R	2.11	2.17	2.09	2.02	1.93

- ANNEXE IV.2 - RESULTATS DES SIMULATIONS DES EXPERIENCES DE LESSIVAGE EN COLONNE

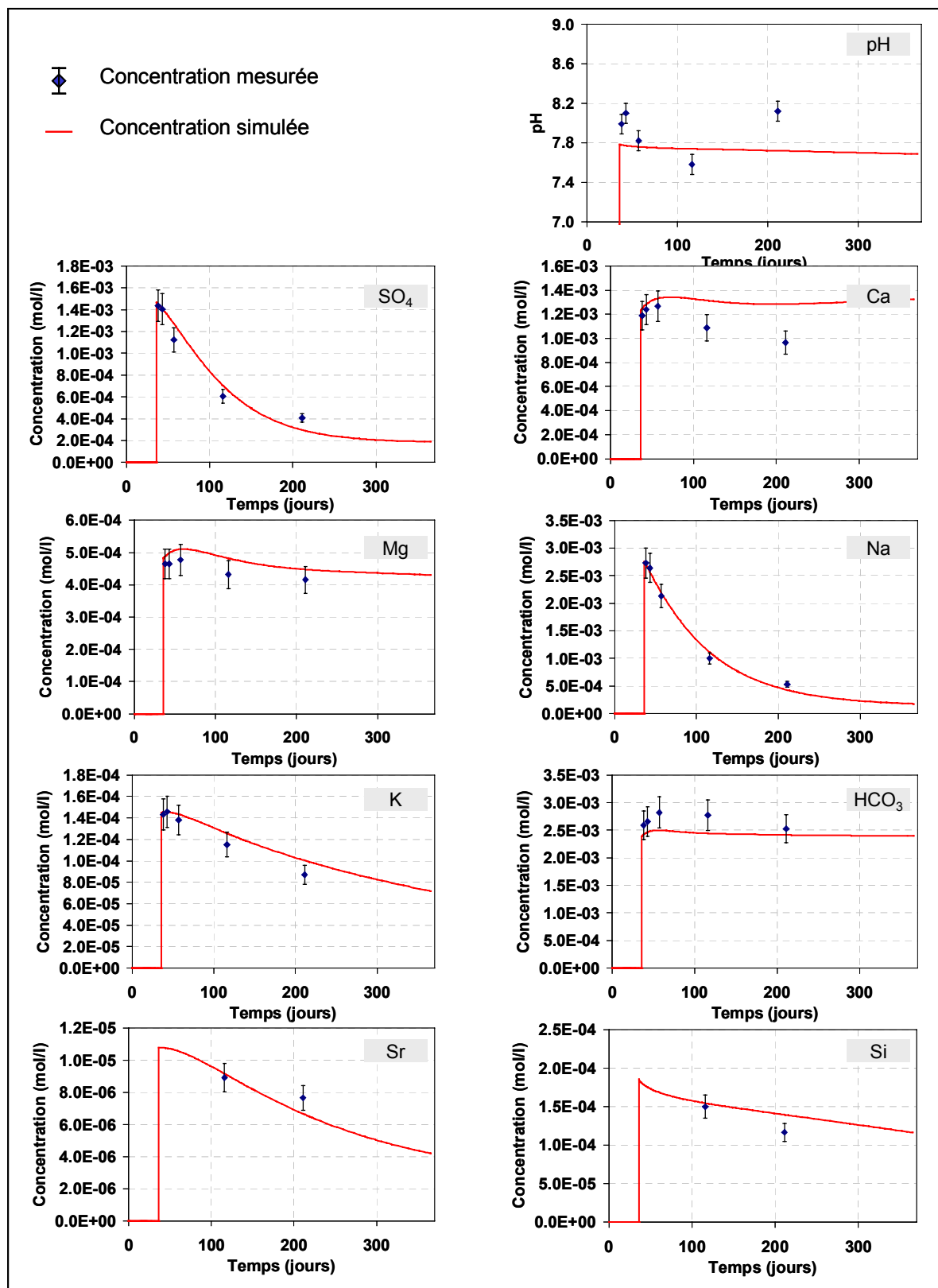
Echantillon de crassin TtG2



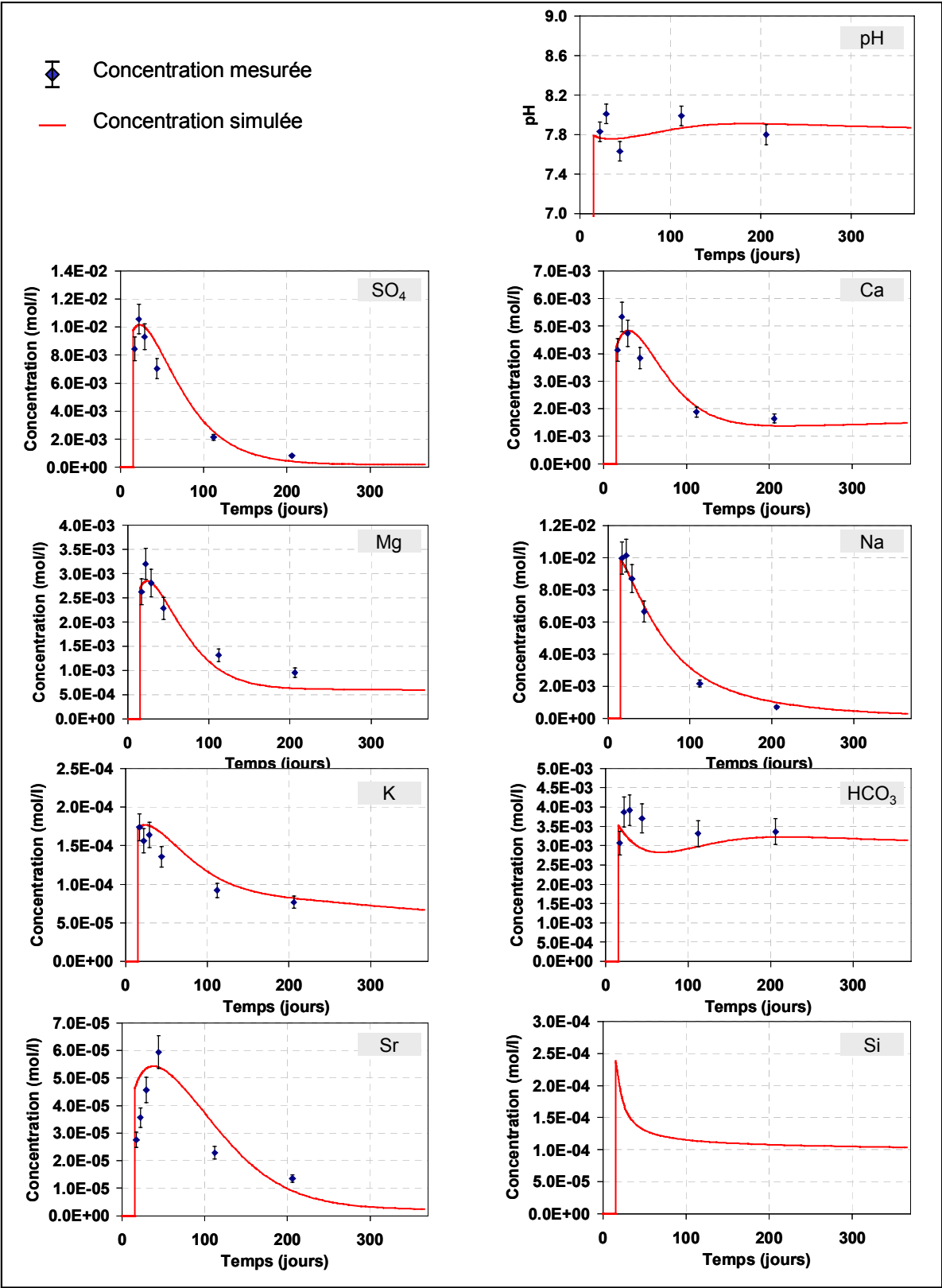
Echantillon de crassin TtJ1



Echantillon de crassin TtJ2

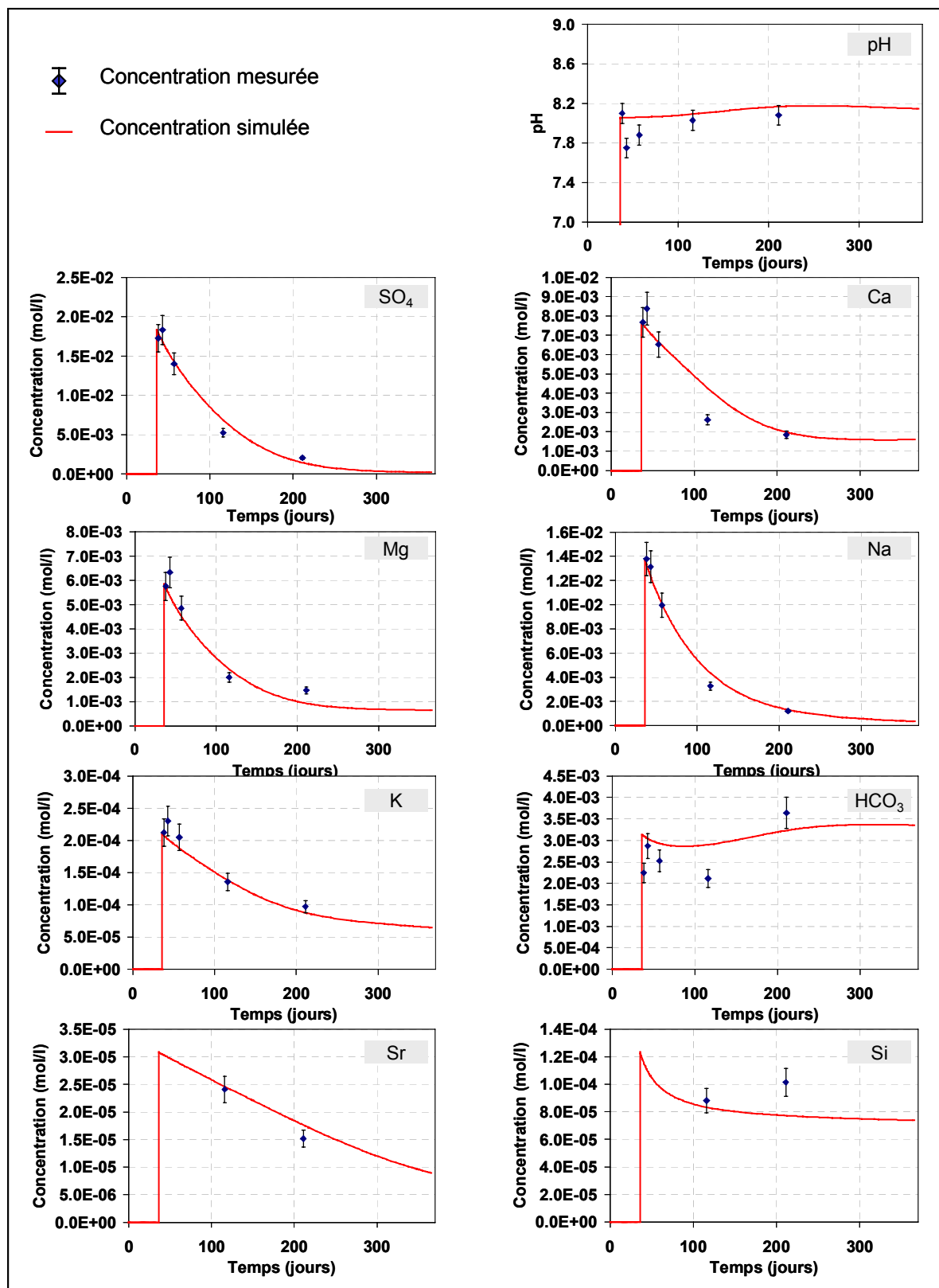


Echantillon de toit marneux TtB1

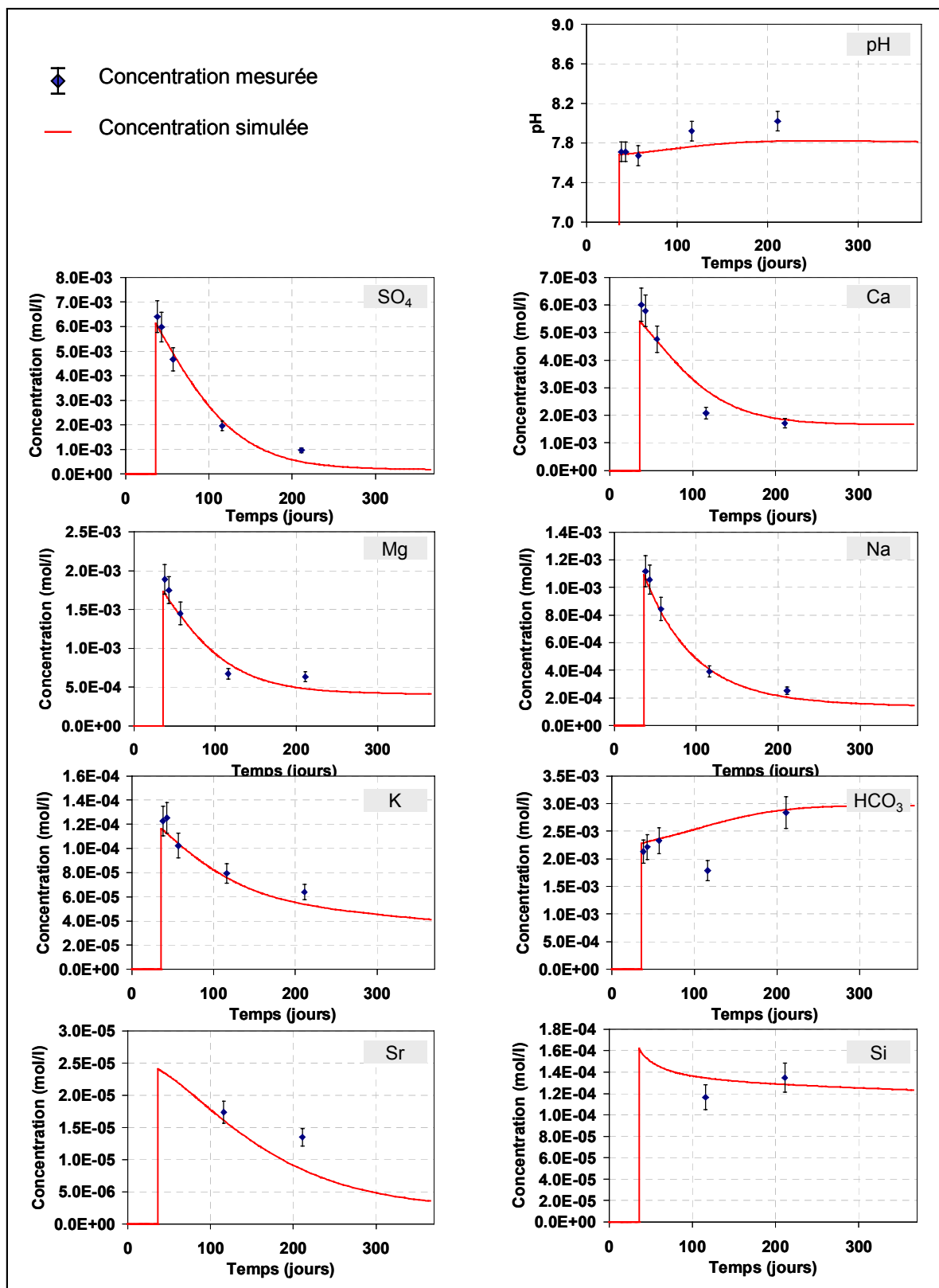


tel-00004521, version 1 - 5 Feb 2004

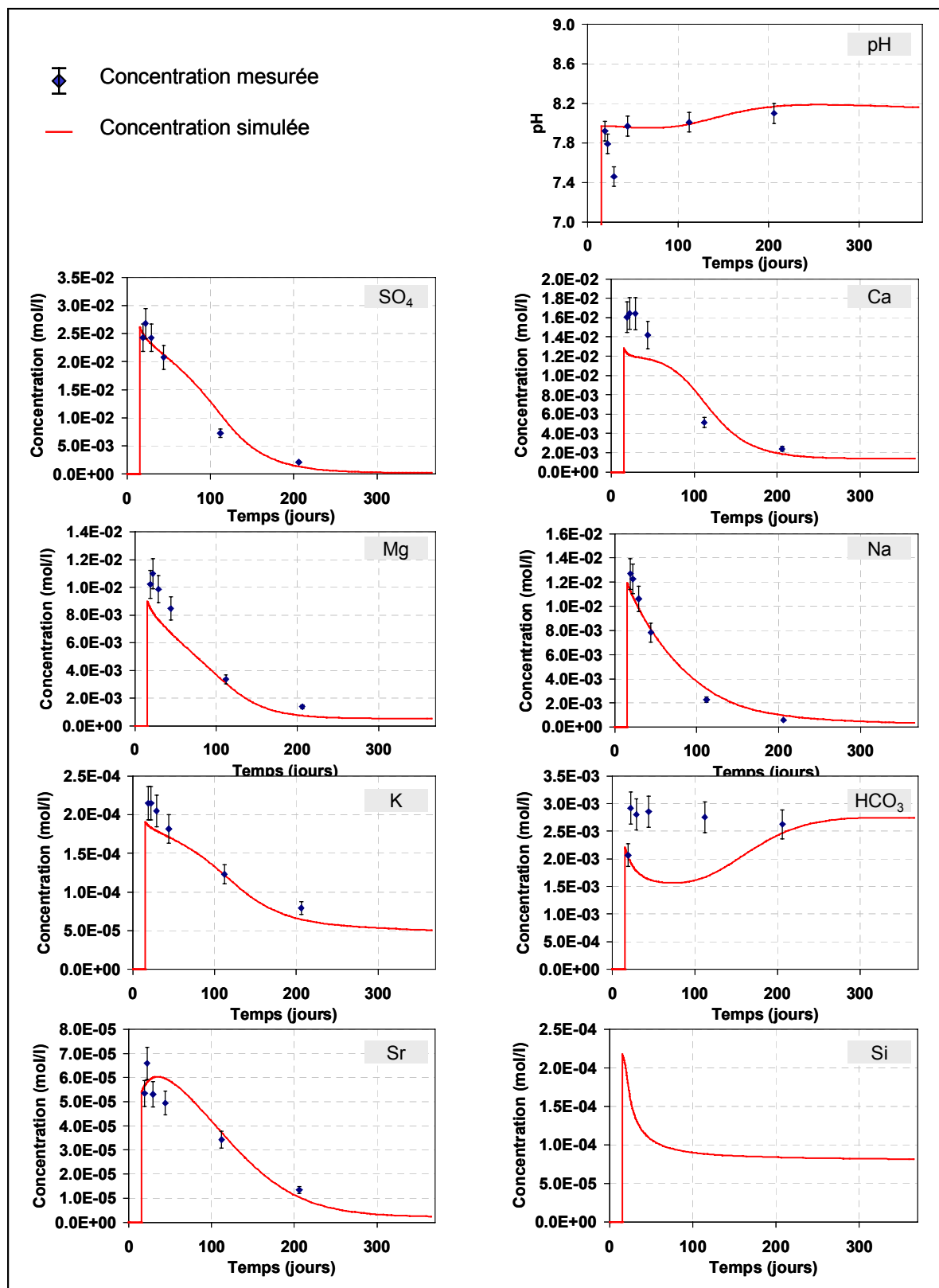
Echantillon de toit marneux TtB2



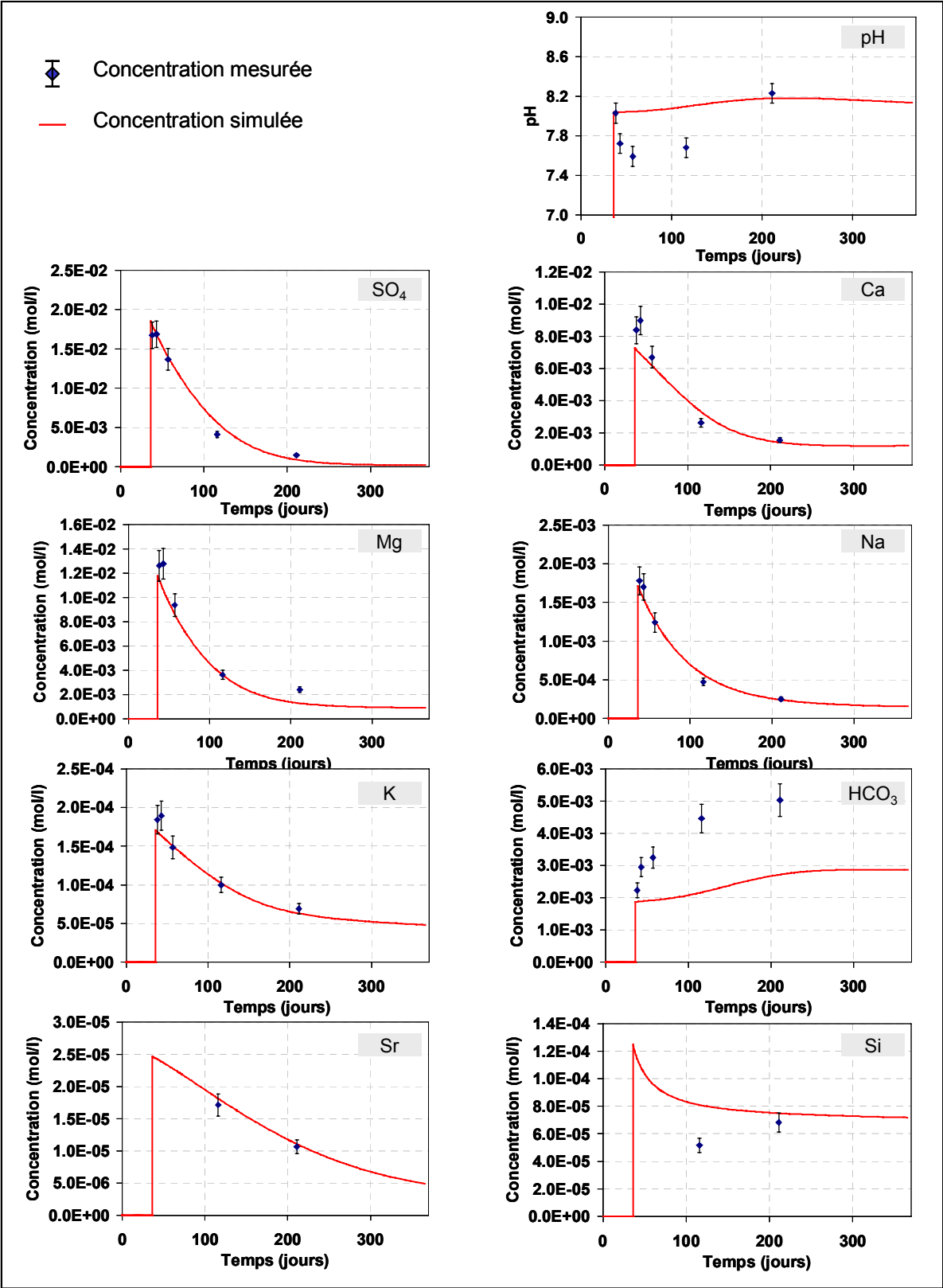
Echantillon de toit marneux TtB3



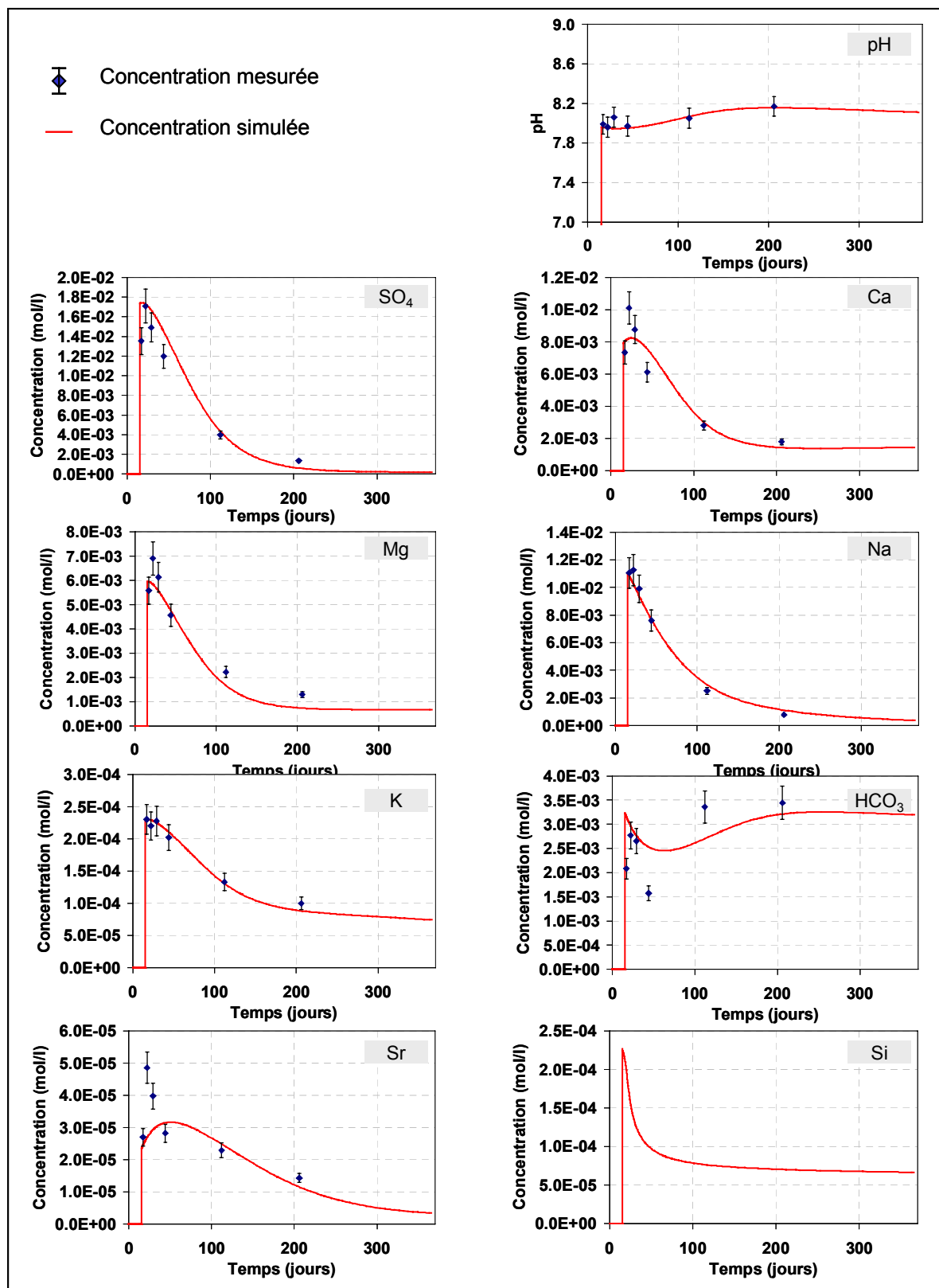
Echantillon d'intercalaire marneux TbBG1



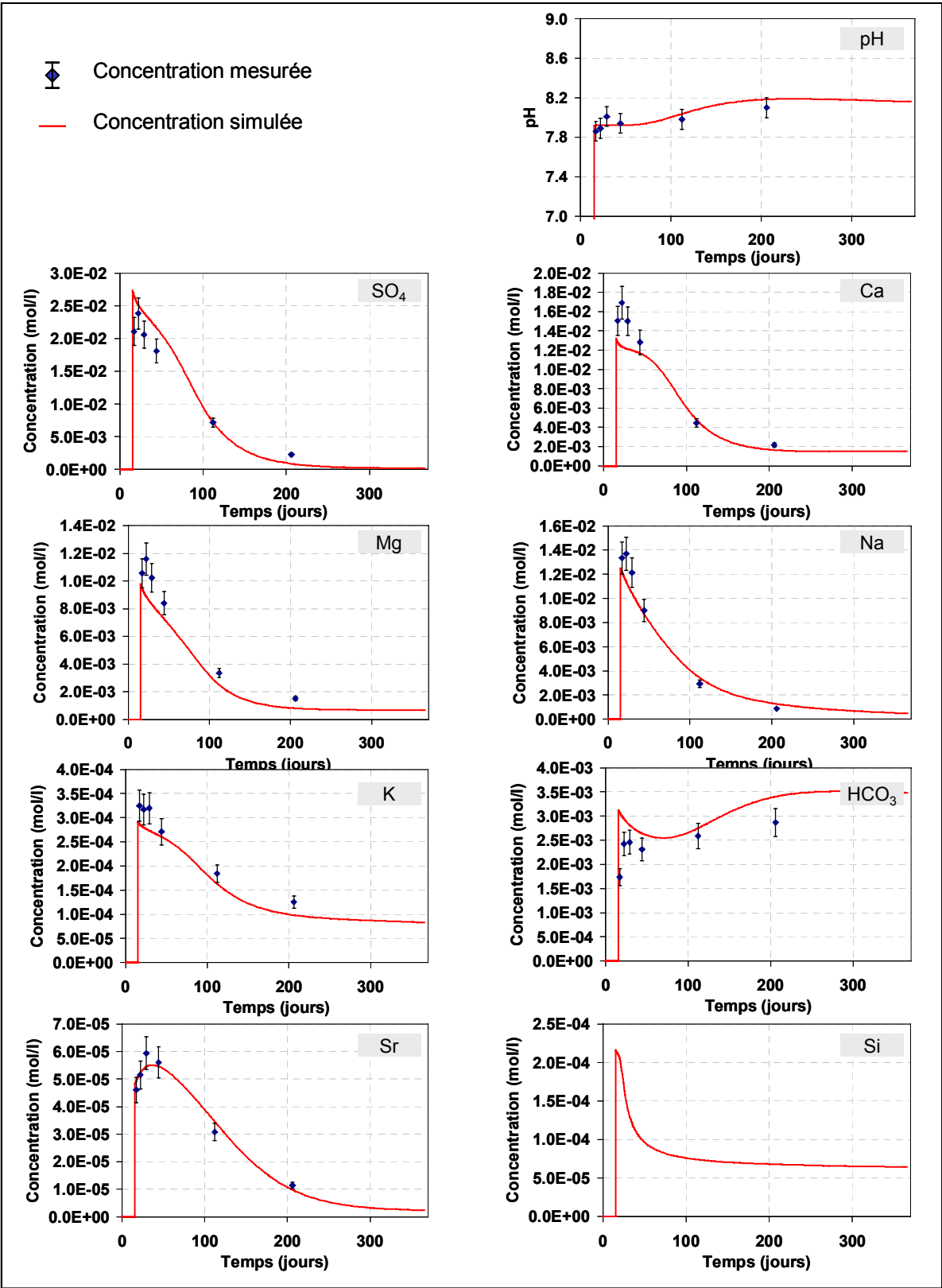
Echantillon d'intercalaire marneux TbBG2



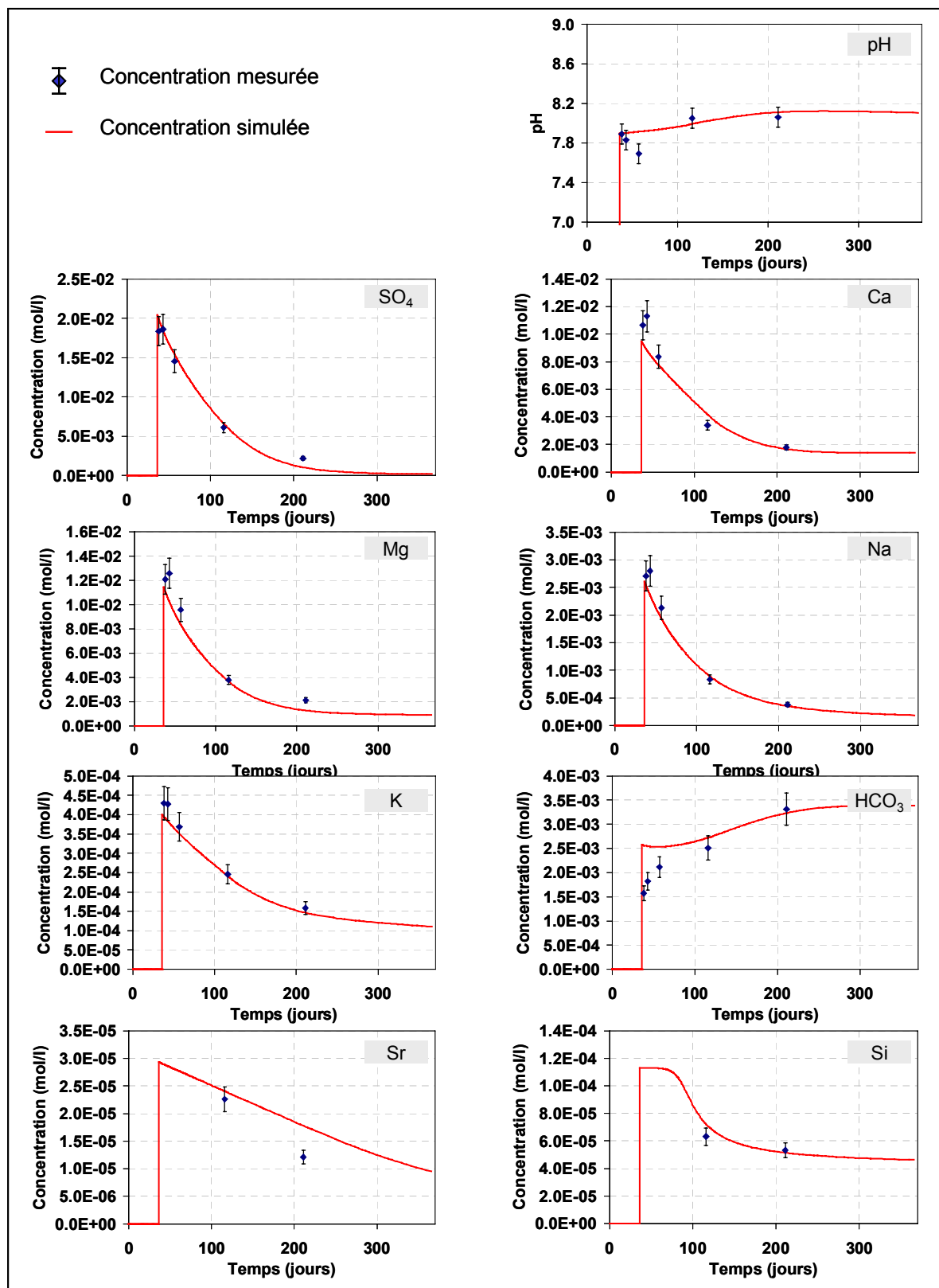
Echantillon d'intercalaire marneux TbGJ1



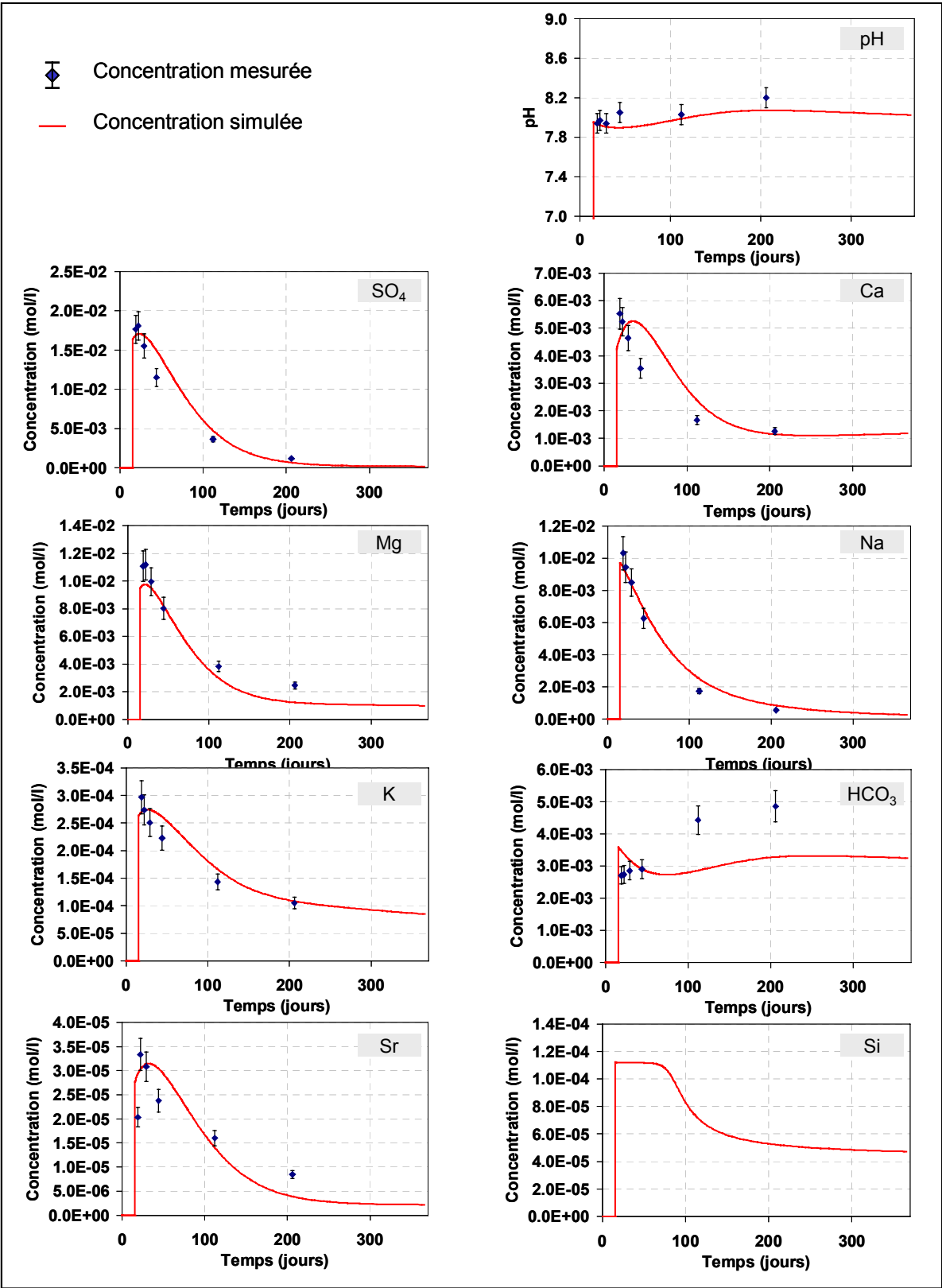
Echantillon d'intercalaire marneux TbGJ2



Echantillon d'intercalaire marneux TbGJ3



Echantillon d'intercalaire marneux TbJR



tel-00004521, version 1 - 5 Feb 2004

- ANNEXE V -
CALCUL DES SURFACES RELATIVES ASSOCIEES A CHAQUE TYPE D'EXPLOITATION POUR
LES CINQ SECTEURS DU BASSIN SUD

Droitaumont

Nature du toit		Surface (km ²)	
		Galleries	Foudroyages
Toit marneux	Couche verte	0.5958	
	Couche brune-noire		
Crassin	Couche grise	15.23	9.509
	Couche jaune		
Toit marneux	Couche rouge	0.8985	0.8429
	Surplus		
Totaux (km ²)			
		Crassins	Toits marneux
		15.23	1.4943
		Foudroyages	
		10.3519	
		Surface totale exploitée (km ²)	
		27.0762	

Paradis

Nature du toit		Surface (km ²)	
		Galleries	Foudroyages
Toit marneux	Couche verte	0.8622	0.896
	Couche brune-noire		
Crassin	Couche grise	3.611	2.171
	Couche jaune	0.1085	0.006685
Toit marneux	Couche rouge	1.362	0.7189
	Surplus		
Totaux (km ²)			
		Crassins	Toits marneux
		3.7195	2.2242
		Foudroyages	
		3.7926	
		Surface totale exploitée (km ²)	
		9.7363	

Auboué

Nature du toit		Surface (km ²)	
		Galleries	Foudroyages
Toit marneux	Couche verte	0.08299	
	Couche brune-noire	1.095	
Crassin	Couche grise	13.36	4.134
	Couche jaune	1.475	1.615
Toit marneux	Couche rouge	4.203	2.742
	Surplus		
Totaux (km ²)			
		Crassins	Toits marneux
		14.835	5.3810
		Foudroyages	
		8.491	
		Surface totale exploitée (km ²)	
		28.7070	

Roncourt-Joeuf

Nature du toit		Surface (km ²)	
		Galleries	Foudroyages
Toit marneux	Couche verte		
	Couche brune-noire	6.325	7.342
Crassin	Couche grise	3.273	0.4367
	Couche jaune	1.424	4.265
Toit marneux	Couche rouge	4.259	5.481
	Surplus		2.379
Totaux (km ²)			
		Crassins	Toits marneux
		4.697	10.584
		Foudroyages	
		19.9037	
		Surface totale exploitée (km ²)	
		35.1847	

Moyeuvre

Nature du toit		Surface (km ²)	
		Galleries	Foudroyages
Toit marneux	Couche verte		
	Couche brune-noire	1.555	
Crassin	Couche grise	13.43	8.1
	Couche jaune	1.724	2.717
Toit marneux	Couche rouge	5.299	5.119
	Surplus		
Totaux (km ²)			
		Crassins	Toits marneux
		15.154	6.854
		Foudroyages	
		15.936	
		Surface totale exploitée (km ²)	
		37.944	

Résumé

Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation *in situ*.

Depuis une vingtaine d'années, l'abandon des mines de fer lorraines a entraîné un ennoyage progressif des anciens travaux miniers avec pour conséquences sur l'eau souterraine : une modification des écoulements et une dégradation de la qualité de l'eau. Dans ce contexte, notre travail avait pour objectifs de caractériser l'évolution de la qualité de l'eau souterraine pendant et après l'ennoyage, d'en déterminer les causes et de fournir les bases d'un outil d'aide à la gestion de l'eau.

A cet effet, une synthèse des connaissances concernant le drainage minier, et plus particulièrement les mécanismes chimiques qui en sont la cause, a été réalisée. Notre attention s'est ensuite portée sur le cas particulier du bassin ferrifère lorrain (BFL).

Une étude expérimentale a été réalisée en laboratoire sur des échantillons prélevés en mine dans la partie nord du BFL. Elle comprend une étude minéralogique, des essais en réacteurs fermés, dont certains ont intégré un suivi de la composition des gaz, et des expériences de lessivage en colonne. Cette étude a permis de caractériser l'évolution de la qualité de l'eau lorsqu'elle est mise en contact avec les roches du BFL : nature de la pollution, durée et origine minéralogique probable.

A partir de ces résultats, un modèle chimique cinétique a été construit, puis a été intégré dans un modèle de mélangeur parfait. Ces simulateurs reproduisent les concentrations observées dans l'eau à l'issue des essais en réacteurs fermés et au cours des expériences de lessivage en colonne. Un scénario expliquant l'évolution de la chimie de l'eau lors de sa mise en contact avec les roches du BFL a ainsi pu être proposé.

Enfin, sur cette base, un simulateur a été construit et permet de reproduire l'évolution de la qualité de l'eau au point de débordement du secteur Sud du bassin ferrifère lorrain, dont l'ennoyage a débuté en 1995.

Mots clés : Qualité de l'eau, drainage minier neutre, mines de fer, modélisation, géochimie, modèle couplé chimie-transport.

Abstract

Evolution of the quality of water in the abandoned mines of the Lorraine iron basin. From laboratory experiments to *in situ* modelling.

In the last twenty years, the closure of iron mines of Lorraine led to progressive flooding of the workings. The consequences on groundwater are a modification of flowpaths and a degradation of the quality of water. In this context, the aims of this work were to characterize the evolution of the quality of groundwater during and after the flooding, to determine its causes and to give the bases of a water management aid tool.

A knowledge synthesis on mining drainage, and most specifically on chemical mechanisms that are the cause of it, was realised. We then focused on the particular case of the Lorraine Iron Basin (LIB).

An experimental study was conducted in laboratory on rock samples collected in mines of the northern part of the LIB. This work included a mineralogical study, closed reactors tests, with monitoring of gas composition, and leaching columns experiments. This study allowed us to characterize the evolution of the water quality when the water is in contact with rocks of the LIB : nature, duration and probable mineralogical origin of the pollution.

Based on these results, a kinetic chemical model was built, and integrated in an ideal stirred tank reactor model. These simulators reproduce the concentrations observed in water at the end of the closed reactors tests and during the leaching columns experiments. We proposed a scenario for explaining the evolution of water chemical content in contact of LIB rocks. Finally, on this basis, a numerical simulator was built in order to reproduce the evolution of the quality of water at the overflow point of the southern sector of the LIB, abandoned since 1995.

Key words : Water quality, neutral mine drainage, iron mines, modelling, geochemistry, chemistry-transport coupled model.