

AGENCE FINANCIERE DE BASSIN RHIN-MEUSE

"Le Longeau" - ROZERI EULLES

57160 - MOULINS-LES-METZ



-----

**ORIGINE DE L'ACCROISSEMENT  
DE LA TENEUR EN SULFATES  
DES EAUX STOCKEES  
DANS LES MINES DE FER**

-----

**■ HERVE**

-----

**août 1978**

-----

Institut National Polytechnique de Lorraine  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE GEOLOGIE APPLIQUEE  
ET DE PROSPECTION MINIERE

SERVICE HYDROGÉOLOGIQUE RÉGIONAL  
B. P. 452 - 54001 - NANCY Cedex

# S O M M A I R E

---

	Pages
1 - <u>I N T R O D U C T I O N</u> . . . . . I . . . . .	1
1.1 : Présentati on du probl ème . . . . .	1
1.2 : Obj ecti fs et méthode . . . . .	2
2 - <u>S I T U A T I O N G E O L O G I Q U E</u> . . . . .	3
3 - <u>O B S E R V A T I O N S E N M I N E</u> . . . . .	4
4 - <u>E T U D E E X P E R I M E N T A L E</u> . . . . .	8
4.1 : Prél èvement des échanti l l o n s . . . . .	8
4.2 : Etude des rapports i s o t o p i q u e s . . . . .	8
<b>4.2.1</b> - <i>Introduction</i> . . . . .	<b>8</b>
<b>4.2.2</b> - <i>Données théoriques</i> . . . . .	<b>9</b>
<b>4.2.3</b> - <i>Résultats</i> . . . . .	<b>9</b>
4.3 : Essai s de l i x i v i a t i o n . . . . .	14
<b>4.3.1</b> - <i>Matériel W é</i> . . . . .	14
<b>4.3.2</b> - <i>Mode opératoire</i> . . . . .	14
<b>4.3.3</b> - <i>Essais percolés</i> . . . . .	15
a) Buts des essais . . . . .	15
b) Déroulement des essais . . . . .	15
c) Conclusions de ces essais . . . . .	1 R
<b>4.3.4</b> - <i>Essai en "cascade"</i> . . . . .	22
<b>4.3.5</b> - <i>Essais d'imbibition</i> . . . . .	26
a) Marnes micacées . . . . .	26
b) Toit derouge . . . . .	26
c) Toit degrise . . . . .	26
<b>d</b> ) Toit de verte . . . . .	26
e) Couche verte . . . . .	27
<b>f</b> ) Conclusions . . . . .	27
5 - <u>C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S</u> . . . . .	28
<u>B I B L I O G R A P H I E</u> . . . . .	31
<u>L I S T E D E S A N N E X E S</u> . . . . .	32

## R É S U M É

Pan convention nignée Le 25 mai 1977 entre L'Agence Financière de Bassin Rhin-Meuse et L'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Pédologie Minière de Nancy (E.N.S.G.), Le Laboratoire d'Hydrogéologie et d'Hydraulique Appliquée de l'E.N.S.G. a été chargé de réaliser l'étude de l'origine et des teneurs excessives en sulfates des eaux stockées dans les mines de fer de Lorraine.

La recherche de l'origine de cette minéralisation, qui peut atteindre 800 mg/l en  $SU_4$ , est menée :

- par l'observation "in situ" ;
- par une cartographie géologique ;
- par lixiviation expérimentale des roches.

Les résultats montrent que les sulfates proviennent de l'altération de pyrite diffuse dans les roches massives du couloir de minerai. Il y a reprise de l'altération à chaque variation du niveau d'eau.

## 1 - INTRODUCTION

### 1.1 : Présentation du problème

Les mines de fer de Lorraine, situées sous la nappe des calcaires du **Dogger**, ont une exhaure considérable (125 à 250 Mm<sup>3</sup>/an pour 50 Mt de minerai extrait).

Une partie importante de ces eaux est utilisée par l'industrie et pour l'alimentation en eau potable (35 Mm<sup>3</sup>). L'irrégularité saisonnière des débits d'exhaure est telle qu'un stockage des eaux est nécessaire pour satisfaire les besoins des utilisateurs. Plusieurs réservoirs souterrains de grande dimension [de 0,1 Mm<sup>3</sup> à 6 Mm<sup>3</sup>] ont ainsi été constitués par ennoyage d'anciennes exploitations minières abandonnées. Cependant, il a été constaté, lors du remplissage de ces réservoirs, une dégradation importante de la qualité de l'eau, essentiellement due à l'élévation de la dureté de l'eau (jusqu'à 100° F1 et de la teneur en sulfates [jusqu'à 800 mg/l en SO<sub>4</sub>]). Ces eaux ne sont pas utilisables par l'industrie et il n'est pas souhaitable de les distribuer, bien que les sulfates ne présentent pas de danger pour la santé des utilisateurs aux teneurs observées.

L'Agence Financière de Bassin Rhin-Neuse, en liaison avec le Ministère de l'Environnement, a confié l'étude de ce phénomène au Laboratoire d'Hydrogéologie et d'Hydraulique Appliquée de l'École Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière de Nancy (E.N.S.G.I.). Les renseignements fournis par l'Agence de Bassin et acquis lors de premiers essais réalisés par l'Institut de Recherches de la Sidérurgie (I.R.S.I.D.1), ont contribué au déroulement de l'étude. Ces travaux n'ont pu être réalisés qu'avec la collaboration des mines concernées et de l'I.R.S.I.D. et ont été facilités par la participation active du personnel de l'Agence de Bassin.

## 1.2 : Objectifs et méthode

Le programme d'étude mis sur pied par l'Agence Financière de Bassin Rhin-Meuse a pour but de rechercher le moyen d'améliorer la qualité des eaux stockées dans les Mines.

Deux approches différentes ont été menées simultanément :

a) Synthèse des observations réalisées dans certaines mines à l'occasion de remplissages ou de vidanges de réservoirs souterrains, notamment à la Mine d'Angevillers ;

b) Etude expérimentale réalisée dans les laboratoires de l'E.N.S.G., axée sur le cas du principal réservoir [Valleroy], comprenant :

- la recherche de l'origine du soufre par les rapports isotopiques  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  ;
- le lessivage systématique d'échantillons des roches noyées dans le réservoir [lixiviations].

## 2 - SITUATION GÉOLOGIQUE

Le gisement ferrifère lorrain, daté du Lias supérieur, présente une extension de 100 km de long, du Nord au Sud, sur 50 km d'Est en Ouest. Sur une épaisseur moyenne de 40 m (15 à 65 m) alternent des marnes et des calcaires ferrugineux : la présence des oolithes traduit le caractère régressif de cette série, composée de dépôts littoraux, à stratification entrecroisée marquée.

Une coupe géologique figure en annexe 1.2. Les niveaux minéralisés sont distingués par leur couleur. Les trois principales couches exploitées sont de la base au sommet :

- la "couche verte" : c'est un niveau réduit, caractérisé par la présence de pyrite, chlorite et sidérose, surtout en pied de couche, et par une grande pauvreté en détritiques calcaires. La composition est donc très siliceuse ;

- la "couche grise" : en raison de son épaisseur, c'est le principal niveau exploité. Elle présente une paragenèse oxydée, mais il existe des faciès chloriteux et pyriteux ;

- la "couche rouge" : c'est un faciès très oxydé, dont la pyrite est absente, le fer s'y trouvant sous la forme ferrique.

Ces niveaux oolithiques sont séparés **par** des niveaux marneux, qui représentent des faciès réduits, caractérisés par la présence de pyrite finement disséminée.

Au toit de la formation se trouvent les marnes micacées **de** l'Aalénien ou "couche savon" des mineurs. Ce **sont**, là encore, des marnes bleues, déposées en milieu non oxygéné. La paragenèse est réduite [pyrite]. C'est cet écran imperméable qui est détruit par foudroyage au cours de l'exploitation de la mine. **Il** s'en suit un drainage quasi total de la nappe du Dogger par les mines de fer sous-jacentes.

### 3 - OBSERVATIONS EN MINE (voir annexe 1)

Les eaux d'exhaure des mines contiennent en général de 15 à 250 mg/ de sulfates.

Ces eaux peuvent être stockées soit dans des galeries creusées à cet effet ou dont l'exploitation est terminée [albraques], soit dans des secteurs dépilés, les eaux baignant alors les roches effondrées du toit des couches.

Lors du stockage de l'eau dans les albraques, il n'a jamais été signalé une augmentation de la salinité de l'eau. En principe, l'eau y a un temps de séjour faible, mais des mesures ont été réalisées sur des eaux ayant vraisemblablement séjourné pendant plusieurs-années dans des puits ou des galeries noyées situées hors des circuits de drainage : la teneur en sulfates ne n'est pas révélée importante.

Emplacement	Site	Vmée de séjour	TU (°F)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	PU
Quartier 02		1 année	14	ise	7,6
Vers le déversoir n° 4	dans un puits	secteur abandonné	31	239	7,6
	en galerie noyée	depuis 20 aris	34	251	789
			31	239	7.6

**Tableau 1** - Analyses d'eau dans la mine du Paradis (les 22 décembre 1975 et 30 janvier 1976).

Par contre, de fortes teneurs sont apparues dès le premier ennoyage de zones dépilées. Le tableau 2 illustre ces constatations.

Réservoirs	Volumes (Mm <sup>3</sup> )	Dépilages	SO <sub>4</sub> (mg/l)
Hayange Nord	2,1	oui	815
Angevillers	0,4	oui	700
Valleroy	6,0	oui	540
Hayange Sud	0,8	oui	150
Sainte-Marie	1,6	oui	340
Roncourt	0,2	non	230
Nonkei1	0,1	non	120

**Tableau 2** - Salinité des réservoirs.

L'évolution dans le temps du phénomène est suivie par la Société SACILOR à Hayange-Nord et par l'Agence Financière de Bassin, en liaison avec les mines concernées à Ste Marie, Valleroy et Angevillers. Une amélioration sensible de la qualité de l'eau a été observée.

Réservoirs	SO <sub>4</sub> (mg/l)				
	avant stockage	Oct.-Déc. 75	Déc. 77	Fév.-Avr. 78	Juil.-Août 78
Hayange Nord	198 (avril 1974)	815	480	503	480
Valleroy	300 Idée. 1973	540	375	355	360
Ste Marie	61 [avril 1974]	340	195	160	140

Tableau 3 - Evolution de la teneur en sulfates.

Hayange Sud :

Ce réservoir est situé dans des zones défilées en couche grise. Il présente une faible teneur en sulfates qui peut être expliquée par le noyage ancien de cette zone de la Mine d'Hayange. Depuis une trentaine d'années, le niveau du réservoir a été maintenu plus ou moins constant par des apports d'eau peu sulfatée des Mines d'Hayange et de la Paix. Les sulfates ont donc pu être éliminés et n'apparaîtraient plus depuis le premier ennoyage.

Hayange Nord : (Annexe 1.3 et 1.4)

De la mesure systématique de la dureté de l'eau de ce réservoir, il a été possible de faire les observations suivantes :

- 1954 : le noyage du secteur en aval pendage du 4ème niveau (montée du plan d'eau de 20 m environ), provoque une augmentation de la dureté jusqu'à une valeur de 82° F (700 mg/l de sulfates).
- juin 1970 : une montée du niveau d'eau de 5 m entraîne un accroissement du titre hydrotimétrique jusqu'à 90° F.
- juillet 1975 : la reprise de l'eau stockée l'hiver précédent en faisant passer le niveau de l'eau de la cote 180,8 à 204,85 a révélé une dureté de 90° F (815 mg/l de sulfates).



Depuis cette date, le réservoir est maintenu au même niveau [côte de débordement). Pendant deux ans (juin 1975 à avril 1977), une circulation d'eau a été assurée en tête du réservoir par des apports d'eau de la mine de La Paix , en exploitation (150 mg/l en sulfates).

Cela s'est traduit par une sensible amélioration de la qualité de l'eau. Il semble donc ici aussi, qu'en l'absence de fluctuation du niveau de l'eau, il ne se produise pas d'augmentation de la salinité (voir graphique AnnexeI.4

Angevillers : (AnnexesI.6 à 1.8)

Il était prévu plusieurs vidanges et remplissages successifs de ce réservoir de 400 000 m<sup>3</sup> environ, situé au "niveau inférieur" de la Mine d'Angevillers, et de suivre l'évolution de la qualité de l'eau. Ce programme n'a cependant pas pu être réalisé du fait des contraintes d'exploitation d'une mine voisine située à l'aval du réservoir. Seule une vidange de février à avril 1976 a pu être réalisée et observée.

Des données plus anciennes, mais occasionnelles, nous ont appris qu'avant le stockage de l'eau, la teneur en sulfates atteignait 250 mg/l ; elle s'est accrue jusqu'à 700 mg/l après le premier remplissage (1974). A noter que dans ce réservoir, les marnes micacées ne sont pas atteintes par le noyage. Lors de la vidange, les teneurs ont progressivement décliné pour atteindre 250 mg/l en asséchant le réservoir. Il semble ici y avoir une forte influence du temps de séjour sur la teneur en sulfates. Les mesures du débit ont permis d'évaluer l'ordre de grandeur du volume V d'eau stockée en fonction du niveau H de l'eau, et de tracer ainsi une courbe  $V = f(H)$ . Le temps de séjour moyen de l'eau dans le réservoir est alors estimé par la relation :

$$t = \frac{V}{Q_s}$$

où  $Q_s$  est le débit d'exhaure (relevé quotidiennement).

Les résultats font apparaître une liaison nette entre le temps de séjour et la concentration en sulfates des eaux pompées à Angevillers.

Sainte-Marie : (Annexes 1.9 et 1.10)

Avant le stockage de l'eau, la teneur en sulfates était faible (61 mg/l). Le premier remplissage (décembre 1975) s'est traduit par un accroissement de la teneur en sulfates (340 mg/l). Ce réservoir a, par la suite, été partiellement vidé (baisse du niveau de 8.80 m). Lors du second remplissage (mars 1978), la qualité de l'eau est restée conforme aux normes de potabilité et la teneur en sulfates n'a pas atteint la valeur extrême constatée.

### Conclusions

Tous les réservoirs qui ont été constitués par ennoyage de zones défilées ont présenté une rapide dégradation de la qualité de l'eau, au cours du premier remplissage.

L'eau devient de meilleure qualité lorsqu'on maintient un niveau constant dans le réservoir (Hayange). ■■ semble également que la minéralisation de l'eau est moins importante, lorsqu'on procède à une vidange et un nouveau remplissage : pour le réservoir de Ste Marie, l'altération ne semble en effet pas reprendre de façon sensible pendant la période de vidange du réservoir. mais le nombre de mesures est insuffisant.

## 4 - ETUDE EXPERIMENTALE

Cette étude a été orientée sur le réservoir de Valleroy.

Celui-ci est situé dans le bassin de Briey. D'un volume important (6 Mm<sup>3</sup>), il a présenté une forte minéralisation (540 mg/l en sulfates<sup>1</sup> lors du premier noyage. Les couches noyées sont les couches verte, grise et rouge.

L'étude a consisté en une recherche de l'origine des sulfates, par les isotopes du soufre, et en des lixiviations [essais de lessivage<sup>1</sup> systématiques de ces roches.

Les mesures ont porté sur les couches ferrifères, leurs toits marneux et les marnes micacées.

### 4.1 : Prélèvement des échantillons

Les échantillons ont été prélevés dans les mines voisines qui exploitent les mêmes niveaux que Valleroy :

- à la mine de Moutiers, il a été possible de prélever des échantillons en couches grise et rouge et d'accéder aux marnes micacées ; celles-ci ont pu être choisies fraîches ou dans un éboulement ancien ;

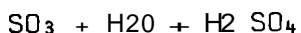
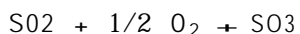
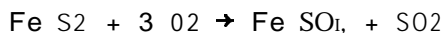
- la mine du Paradis exploite également les couches grise et rouge. Toutefois, les marnes micacées situées trop haut au-dessus du toit de la couche rouge (2,70 m) ne sont pas accessibles ;

- à la mine de Giraumont ont été prélevés les échantillons en couche verte.

### 4.2 : Etude des rapports isotopiques

#### 4.2.7 - Introduction

La pyrite, susceptible de s'altérer à l'air humide en oxydes de fer hydratés et sulfates, peut se trouver à l'origine de la minéralisation sulfatée rencontrée dans les eaux des mines de fer. Le schéma de réaction est le suivant :



Cela a pour effet de diminuer le pH et de provoquer l'attaque des minéraux carbonatés dbk la libération des ions alcalins ou alcalino-terreux.

Cette pyrite est notée à certains niveaux des couches de minerai, en particulier au pied du minerai de couche verte, dans les toits marneux des couches et dans les marnes micacées, situé au-dessus de la formation ferrifère.

Seuls les échantillons prélevés en pied de couche verte et Les marnes micacées ont donné de la pyrite en quantité suffisante pour être analysée. Les analyses ont été réalisées dans les laboratoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières à Orléans.

#### 4.2.2 - ~~Vannées~~ *théoriques*

Le rapport des isotopes 32 et 34 du soufre est caractéristique d'un milieu de dépôt. Ce rapport est exprimé en " ‰", écart à un rapport standard international.

Ce rapport est modifié lors des réactions biochimiques au cours desquelles <sup>34</sup>S est moins mobile que <sup>32</sup>S.

Lors de l'oxydation de la pyrite en sulfate à la température ordinaire, et de la mise en solution de celui-ci, la composition isotopique du soufre n'est, par contre, pas modifiée.

Des calculs thermodynamiques permettent d'estimer les rapports isotopiques dans le minerai (+ 7 ‰ par rapport à l'étalon de Canyon-Diablo) (M. ARNOLD, 19781 et dans les niveaux marneux de l'encaissant (- 25 à - 40 ‰) (H.P. SCHWARCZ, 19731 à partir de la composition isotopiques des sulfates marins contemporains (+ 20 ‰) (J. PILOT, 19731.

#### 4.2.3 - Résultats

Ils ont été interprétés en collaboration avec MM. ARNOLD (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochemiques de Nancy) et OLIVE (Centre de Recherches Géodynamiques de Thonon-les-Bains).

Les résultats obtenus sur les sulfates isolés des marnes micacées sont conformes à ceux prévus par la théorie, pour un milieu de dépôt de bordure, non oxygéné, marneux [euxinique] [tableau 4].

<i>Echantillon</i>	$\delta^{34} S^{\circ}/\text{‰}$
1 a	- 33,3
3	- 39,1
4a	- 36,3
4b	- 36,0
4d	- 39,3
5	- 37,3

Tableau 4 - *Composition isotopique des pyrites des marnes micacées.*

Les résultats obtenus sur le minerai de "couche verte" sont éloignés des résultats prévus ; toutefois, les échantillons 15 et 17 ont une composition isotopique proche de celle calculée pour un milieu marin littoral. (tableau 5).

<b>Echantillon</b>	$\delta^{34} S^{\circ}/\text{‰}$
12	+ 36,4
13	+ 32,4
14	+ 26,5
15	+ 10,7
17	+ 11,6
18	+ 39,6
22	+ 31,6

Tableau 5 - *Composition isotopique des pyrites de la couche verte.*

De même, les valeurs trouvées pour des sulfates, tirés d'eau ayant percolé à travers les marnes micacées et la couche verte, sont en accord avec la théorie, l'eau étant initialement déminéralisée (tableau 6).

Echantillon	$\delta^{34} S^{\circ}/\text{‰}$
Marne micacée	- 39,3
Couche Verte	+ 12,8

Tableau 6 - Composition isotopique des sulfates des eaux de percolation.

Des eaux ayant lessivé les toits marneux des couches, ont donné des valeurs compatibles avec celles de sulfures extraits de niveaux marneux réducteurs (tableau 71).

Echantillon	$\delta^{34} S^{\circ}/\text{‰}$
Toit de Rouge	- 39,3
Toit de Grise	- 38,7
Toit de Verte	- 35,8

Tableau 7 - Composition isotopique des sulfates des eaux de percolation.

Par contre, les valeurs obtenues sur les sulfates provenant du lessivage de la couche grise et de la couche rouge ne correspondent pas aux valeurs théoriques prévues pour un milieu marin littoral (tableau 81).

Echantillon	$\delta^{34} S^{\circ}/\text{‰}$
Couche rouge	-16,7
Couche grise	-29,2

Tableau 8 - Composition isotopique des couches rouge et grise.

L'eau arrivant au toit des marnes micacées a une composition voisine de  $- 5\text{‰}$  (eau de la nappe du Dogger). En comparant les valeurs données aux tableaux 4, 5, 6 et 7 et les résultats obtenus sur des eaux de mine [tableau 9], il est exclu que les sulfates proviennent de la dissolution des sulfates contemporains [gypse ou anhydrite] du dépôt des formations marneuses ou des couches minéralisées qui auraient une composition isotopique supérieure à  $+ 20\text{‰}$ . IJ. PILOT, 19731.

<i>Mine</i>	<i>Date</i>	$\delta^{34} S\text{‰}$	
La Paix	20.03.1978	- 25,7	eau d'exhaure
M w tiers	01.06.1978	- 29,3	
Giraumont	03.06.1978	- 25,8	
Hayange Nord (niveau 31)	20.03.1978	- 23,8	eau de réservoir
Heyange Nord (niveau 0)	20.03.1978	- 27,7	
Hayange Nord (niveau 01)	25.04.1978	- 26,6	
Valleroy	27.02.1978	- 33,4	
Valleroy	10.03.1978	- 32,0	
Valleroy	20.03.1978	- 32,9	

**Tableau 9 - Composition isotopique des sulfates  
des eaux de mine.**

Lorsqu'on rapporte les compositions isotopiques aux quantités de sulfates contenues dans les eaux de percolation [figures 1 et 2], il apparaît clairement que ce sont les marnes, aussi bien les toits marneux que les marnes micacées, qui sont producteurs de sulfates.

L'explication la plus plausible est donc que les sulfates des eaux de mines résultent, pour l'essentiel, de l'oxydation de la pyrite, finement distribuée dans les niveaux marneux, déposés en milieu réducteur [tableau 10].

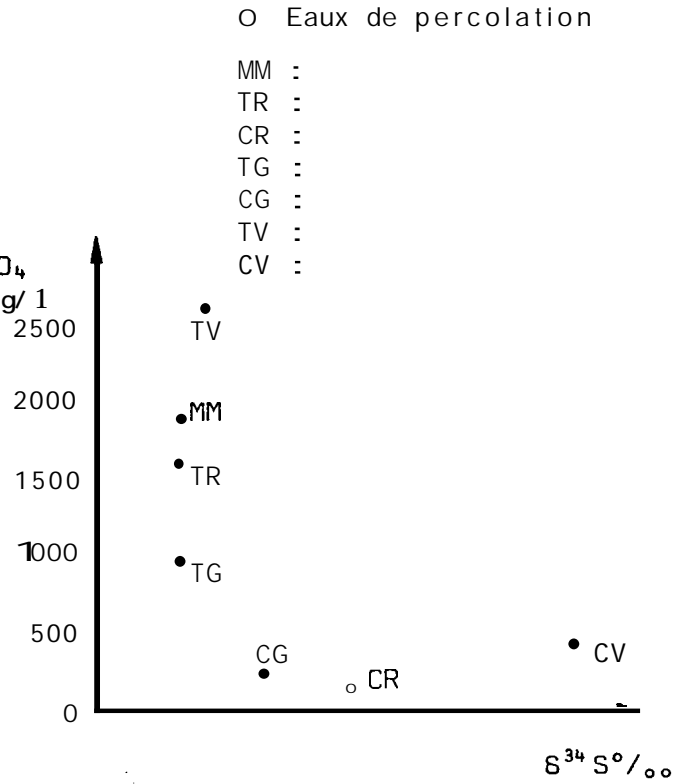


Figure 1 - Teneur en sulfates et composition isotopique des eaux de percolation.

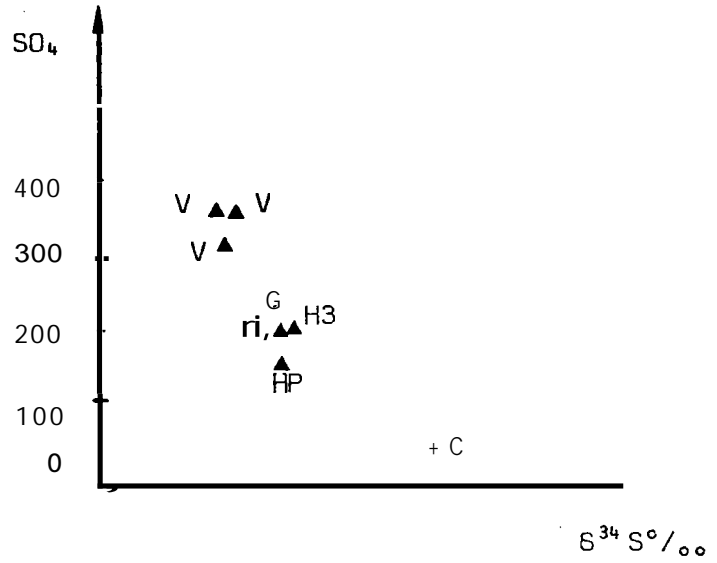


Figure 2 - Teneur en sulfates et composition isotopique des eaux de mine et de percolation.

$\delta^{34} S \text{ ‰}$	négatif	nul	positif
faible	Couche rouge Couche grise	Eau du Bajocien	Couche verte Couche verte
forte	Eaux d'exhaure Eaux de réservoir Mmes micacées Toits marneux Marnes micacées		

marnes micacées : mesure sur les sulfures  
marnes micacées : mesure sur les sulfates

Tableau 10 - Synthèse des résultats obtenus.



### 4.3 : Essais de lixiviation

Une lixiviation est une dissolution d'un élément inclus dans un élément solide.

#### 4.3.1 - Matériel utilisé (annexe II)

La colonne de percolation utilisée à l'E.N.S.Géologie est constituée par un tube de plexiglas de 1 m de haut et 0,19 m de diamètre. Une toile de tamis repose sur le fond.

L'eau est recyclée par une pompe de type péristaltique, aspirante et refoulante, travaillant par écrasement de tuyaux souples enroulés autour d'un rotor en forme de prisme droit. On peut placer sur le rotor plusieurs tuyaux à la fois. Pour un tuyau donné, le débit est constant.

Pour les essais réalisés en immersion (imbibition), les éléments des colonnes utilisées sont soudés entre eux, pour des raisons d'étanchéité. Le tube en P.V.C. est fermé à sa base par une plaque percée d'un trou dans lequel se visse une vanne, pour la récupération des jus. Le tube mesure 1,2 m de haut et 0,193 m de diamètre.

L'eau utilisée est en général de l'eau du Dogger (borne fontaine de Chavigny, 541. Pour certains essais, nous avons employé de l'eau **déminéralisée**.

Le matériau à l'essai est broyé au broyeur à mâchoires et introduit tel quel dans la colonne.

#### 4.3.2 - Mode opératoire

##### + *essais percolés* :

Lors de ces essais, l'eau est recyclée. Le pH, la température, le débit, et la conductivité, sont mesurés très fréquemment. Cette dernière sert à estimer la teneur en sulfates qui est mesurée moins souvent et qui lui est très bien corrélée.

##### + *essais d'imbibition* :

Il n'y a pas de circulation de l'eau au cours de ce type d'essai.

La colonne est remplie par le matériau, celui-ci étant totalement noyé par l'eau. Dans un premier temps, seule la conductivité est mesurée pour observer l'accroissement de la minéralisation.

Lorsque l'équilibre est atteint, on procède à la vidange partielle de l'eau : un litre et demi d'eau est vidé et analysé, et l'eau chargée est remplacée par de l'eau fraîche. Cette opération a lieu par la suite périodiquement (tous les quinze jours ou toutes les semaines).

#### 4.3.3 - Essais percolés

##### a) Buts des essais

Les trois séries d'essais entrepris visaient à déterminer :

- la cinétique de mise en solution des sulfates ;
- l'évolution de la quantité de sulfates extraits d'un essai à l'autre, et donc la quantité de sulfate mobilisable ;
- la vitesse d'altération de la pyrite dans ces échantillons.

##### b) Déroulement des essais

Le tableau n° 11 récapitule l'ensemble des essais entrepris, décrits en détail en annexes.111 à X :

##### - Marnes micacées (annexe III)

Sur ce matériau, il a été procédé aux trois types d'essais (fig.3 à 61).

##### Essai d'altération :

Après avoir lessivé les sulfates dans un échantillon de 84 kg de marnes micacées, l'échantillon a été quarté de manière à obtenir quatre échantillons de 21 kg, qui ont été conservés pendant des durées variables, avant d'être à nouveau repris pour un essai de percolation (5 litres) de 24 heures.

Le premier échantillon a été repris au bout d'une semaine d'altération (essai 11), le deuxième au bout de deux semaines [essai 21, le troisième au bout de quatre semaines (essai 31 et le quatrième au bout de huit semaines (essai 5).

Les résultats de cet essai (essai 51) montrent que l'altération reprenu rapidement et que l'eau devient de plus en plus calcique (figure 8). lorsque le temps d'altération augmente.

Les marnes ayant servi au cours de l'essai 1 ont été conservées ensuite pendant 17 semaines avant d'être reprises à nouveau pour un essai de percolation (essai 7). L'extraction des sulfates a été alors voisine **de** celle obtenue pour les marnes micacées altérées initiales.

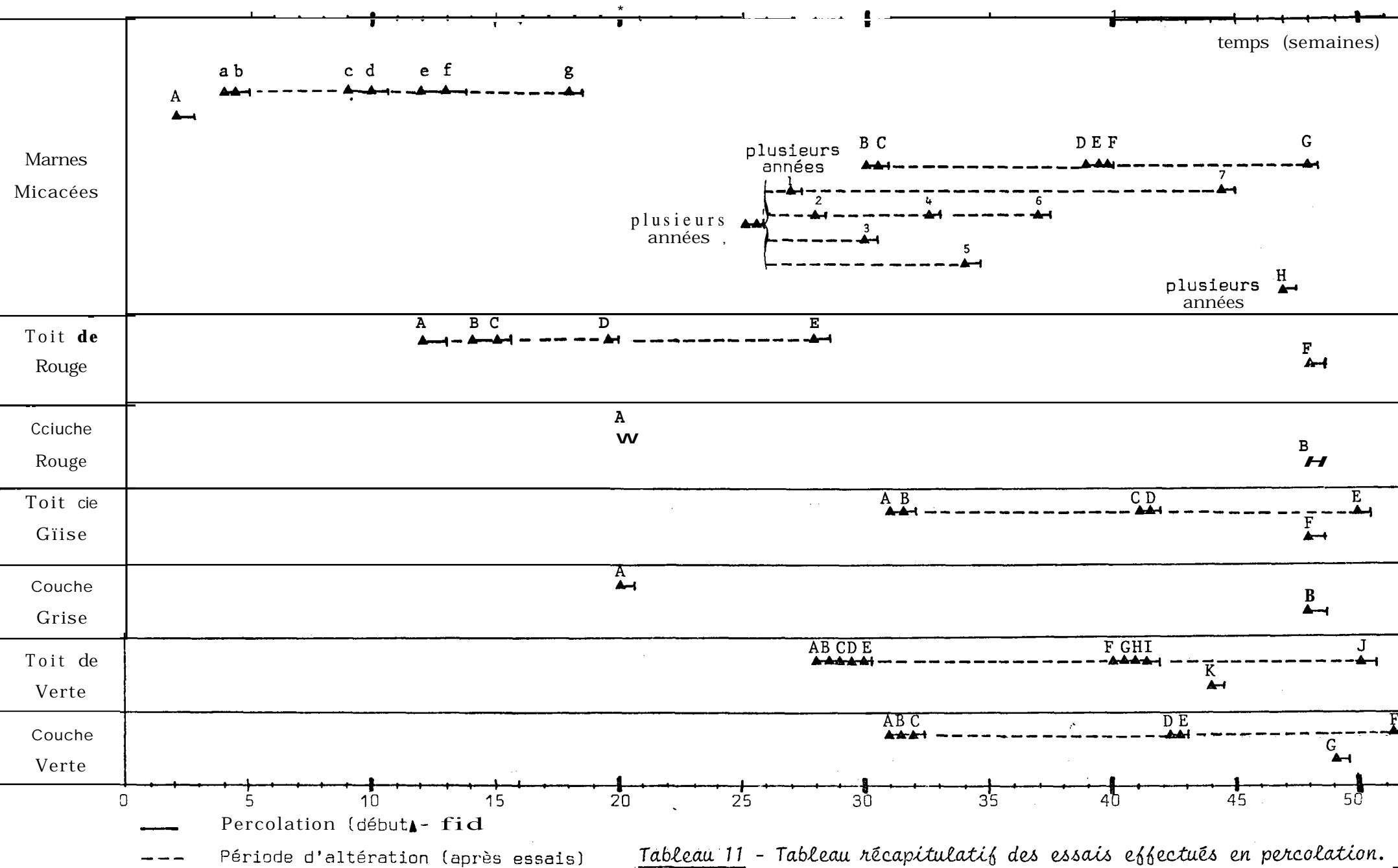


Tableau 11 - Tableau récapitulatif des essais effectués en percolation.

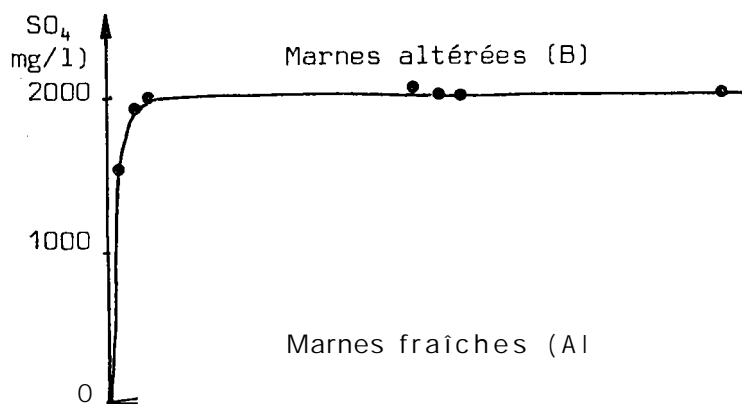


Fig. 3

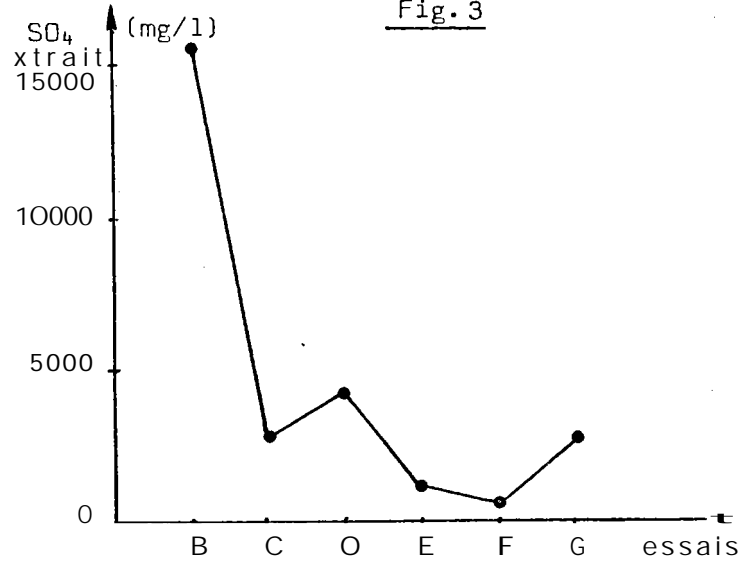


Fig. E

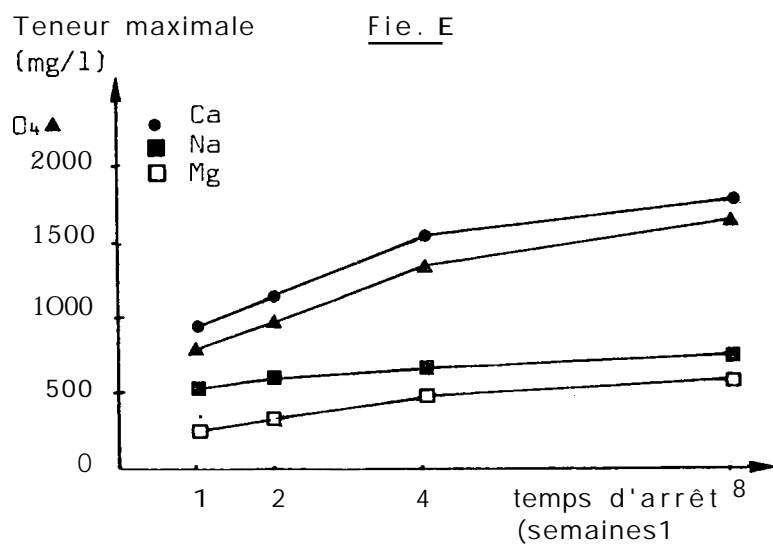


Fig. 7

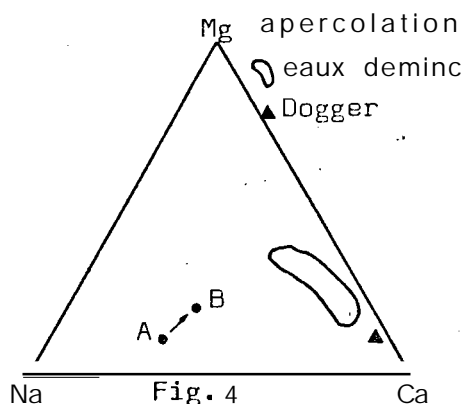


Fig. 4

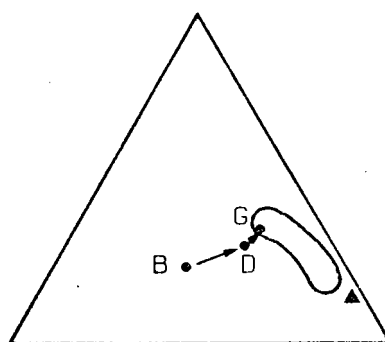


Fig. 6

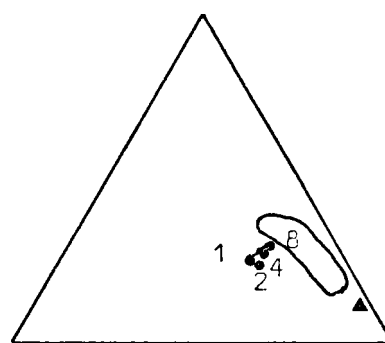


Fig. 0

Cette période de 17 semaines semble donc suffisante pour reformer la quasi-totalité des sulfates initiaux, mais il y a eu un déplacement des échantillons qui a pu favoriser une altération rapide et profonde.

Les marnes de l'essai 2 ont été, elles, reprises après quatre semaines d'altération pour l'essai 4 ; puis après une nouvelle période de quatre semaines, elles ont été reprises pour l'essai 6. Les essais 3, 4 et 6 ont servi à établir la courbe d'épuisement des sulfates, pour une période de quatre semaines de repos, avec déplacement du matériau.

- Toits des couches

(toit de rouge - annexe IV ; toit de grise - annexe V ; toit de verte - annexe VI11 : la vitesse de mise en solution et l'épuisement des sulfates ont été étudiés sur ces échantillons.

- Couche verte [annexe VIII]

Les essais ont été de la même importance que ceux pour les toits de couche.

- Couche grise (annexe VI1 et Couche rouge

Seuls deux essais de percolations ont eu lieu sur ces échantillons : la couche rouge a donné très peu de sulfates et une eau sodique.

cI Conclusions de ces essais (annexe IX et XI)

Le tableau 12 et la figure 9 permettent une comparaison des résultats obtenus pour les différentes couches. Ils nous montrent que les toits marneux donnent une quantité de sulfates bien plus importante que les niveaux minéralisés et peuvent renouveler leurs sulfates pendant une période d'arrêt. Le minerai de couche verte, qui est le seul niveau minéralisé 3 fournir des sulfates en quantité importante, ne produit pas autant de sulfates que les toits marneux. En outre, l'eau est alors très sodique et la dureté faible (11° F1, ne correspondant pas du tout à une eau de mine. De plus, la quantité de sulfates extraits diminue rapidement et l'altération n'est pas sensible après une période d'arrêt prolongée.

Au contraire, les toits des couches, qui fournissent davantage de sulfates lors du premier essai, provoquent une dureté de l'eau très élevée (121,5° F pour les marnes micacées altérées). Leur altération est sensible après une période d'arrêt, de façon particulièrement nette pour le toit de la couche grise. L'eau devient alors calcique.

Il existe une différence très marquée dans le comportement des échantillons frais ou altérés, comme on peut le voir pour les marnes micacées. D'une part, la cinétique de mise en solution des sulfates est très différente, rapide pour les marnes altérées et très lente pour les marnes fraîches. D'autre part, les extractions de sulfates sont bien plus importantes pour des marnes altérées : l'augmentation de la quantité de sulfates extraits lors de la première lixiviation (264 mg/kg pour les marnes fraîches)(annexe 111.2, essai A) et 734 mg/kg pour les marnes altérées (annexe 111.2, essai BI correspond à la différence des teneurs en sulfates présents dans un échantillon frais à un échantillon altéré (0,038 % pour l'échantillon frais et 0,078 % pour l'échantillon altéré, soit une différence de 400 mg/kg).

Si on compare les eaux de percolation aux eaux des mines, on s'aperçoit que les premières sont sodiques, et lors du premier essai, ont une qualité bien différente de celle des eaux de mines, en général. Si l'on observe des périodes d'altération, l'eau devient sulfatée calcique et alors comparable à une eau de mine.

L'eau correspondant le plus à une eau de mine est, dès le premier essai, obtenue avec le toit de la couche rouge et l'eau choisie pour les essais ne semble pas influencer les quantités extraites, mais davantage les vitesses de réaction (annexe 1x1. Les courbes obtenues avec de l'eau déminéralisée figurent dans l'annexe X.

L'essai d'altération montre que la cinétique d'altération de la marne micacée est rapide, dans les conditions expérimentales, puisqu'une période d'altération de dix-sept semaines suffit à reformer un stock sulfate voisin du stock initial pour une roche altérée.

Echantillons	Τοσοτά (en % poids)			Σύνθεση ορυκτών 2* Η Σε 100 γρ ορυκτών / γρ Η <sub>2</sub> O				S contenu S extrait	Na contenu Na extrait	
		CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	SO <sub>4</sub>	Ca	Na	Mg		
Marnes micacées fraîches	0	2,70	-	1,24	66,7	15,0	8,6	3,3	246,9	-
Marnes micacées altérées	0 407	2,18	0 343	1,43	654,3	109,0	148,2	41,4	22,5	17
Toit de rouge	0 012	02,53	0 066	0,84	221,2	88,7	68,7	0,0	42,2	7
Toit de grise	0 500	6 00	0 174	2 18	150 7	03 0	27 0	8 3	02 3	47,3
Τοίξ δε νεκτά	0,679	8 76	0,256	7 7*	765,8	78,3	249,6	13,5	8,87	7,61
Στοιβά κοκκίη*	0,044	14 88	0,091	0, 8	32,9	12,6	21,9	1,3	13,4	30,8
Στοιβά γκριη	0,053	18 04	0,104	1 9	24,0	7,9	14,5	0,9	24,6	53,2
Στοιβά νεκτά	0 060	7,15	0,132	2,05	103,7	17,3	31,0	1,7	5,30	12,0

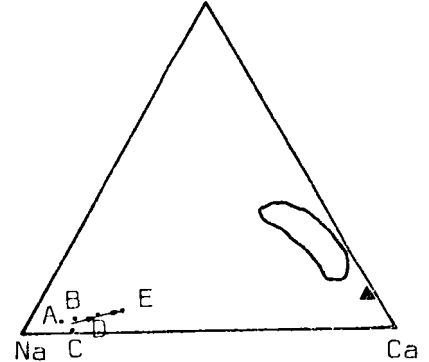
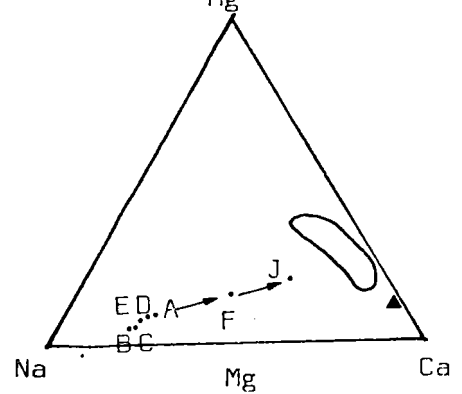
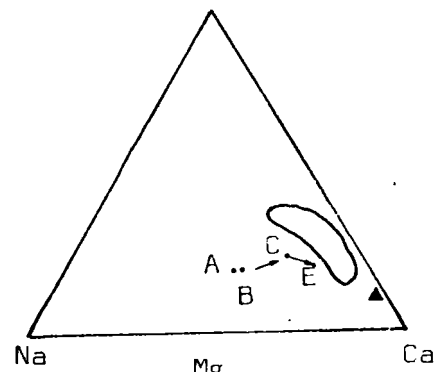
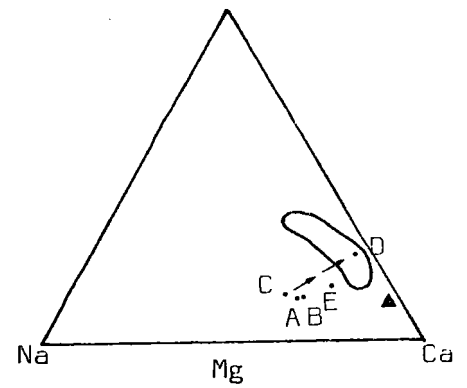
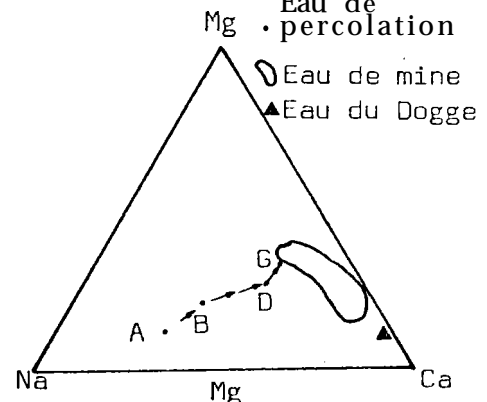
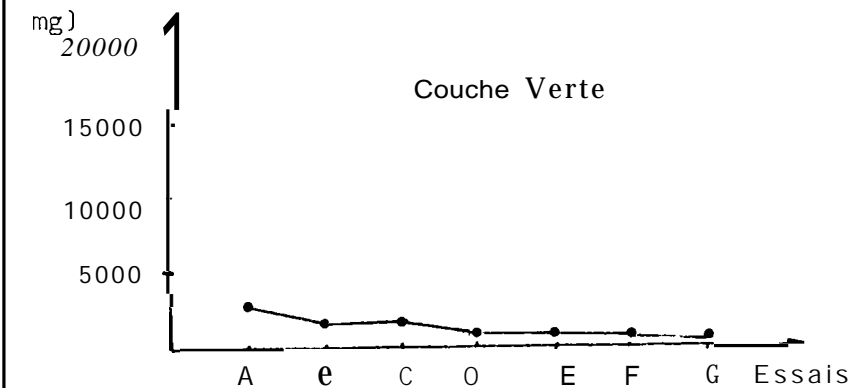
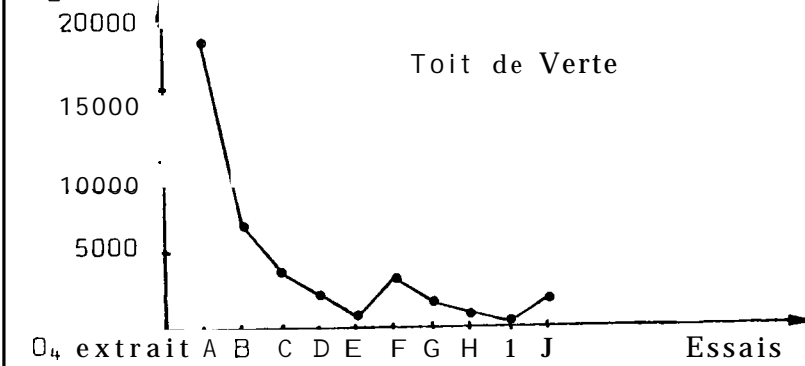
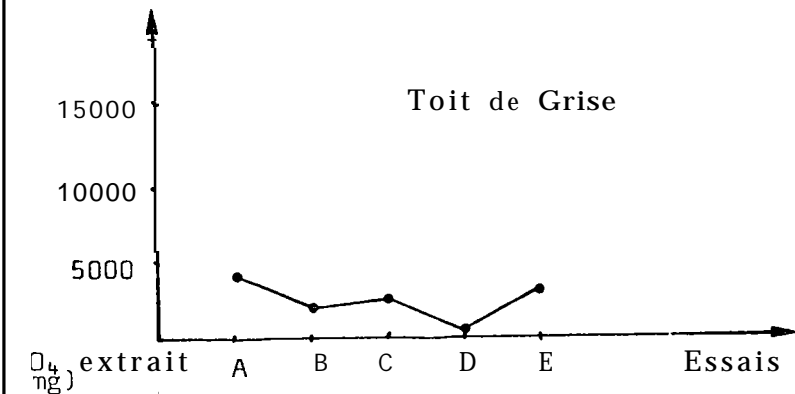
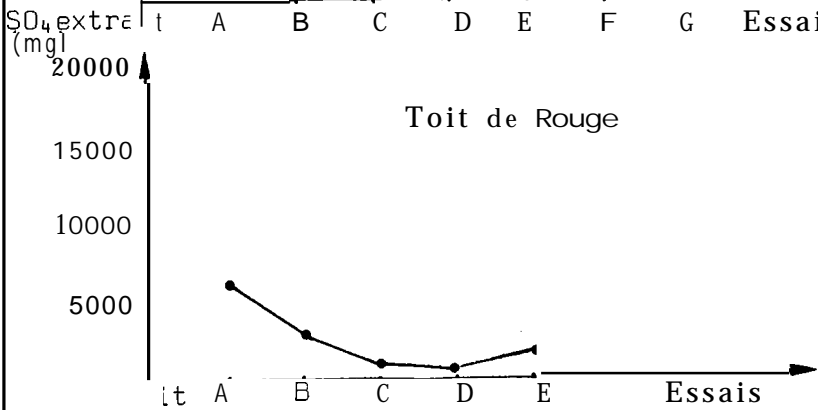
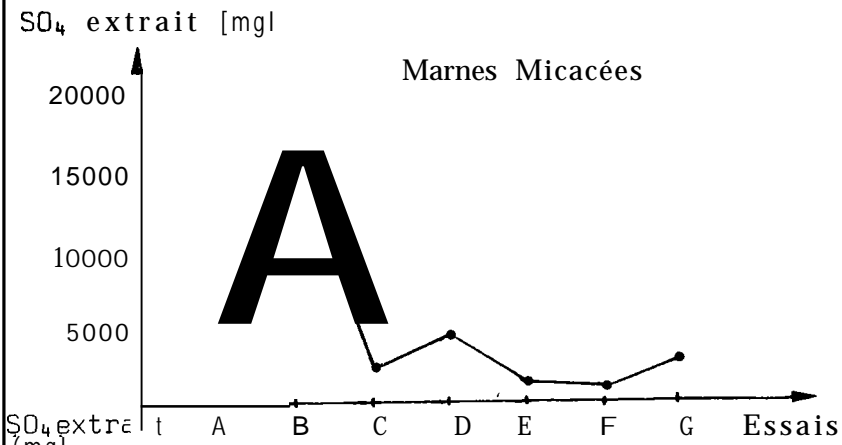
Tableau 12 - Résultats obtenus après 24 heures de lixiviation lors du premier essai percolé.

\*Valeurs obtenues au cours de l'essai avec de l'eau déminéralisée.

Fig. 9

Eau de percolation

○ Eau de mine  
▲ Eau du Dogge





Toutefois, la figure IO, sur laquelle sont reportées les extractions successives de sulfates en fonction de l'extraction antérieure, pour des périodes d'altération nulle, de quatre et huit semaines, montre qu'il y a, en général, une nette amélioration de la qualité de l'eau de percolation. Le résultat obtenu lors de l'essai d'altération peut s'expliquer par un délitage complet de la marne micacée lors de cet essai, ce qui n'est pas le cas général.

#### 4.3.4 - Essai en "cascade"

Il a eu lieu en faisant percoler de l'eau successivement à travers **les** marnes micacées, le toit de la couche rouge et le toit de la couche verte, dans le but d'observer le devenir du sodium en suivant un schéma plus proche de la réalité [figure 11].

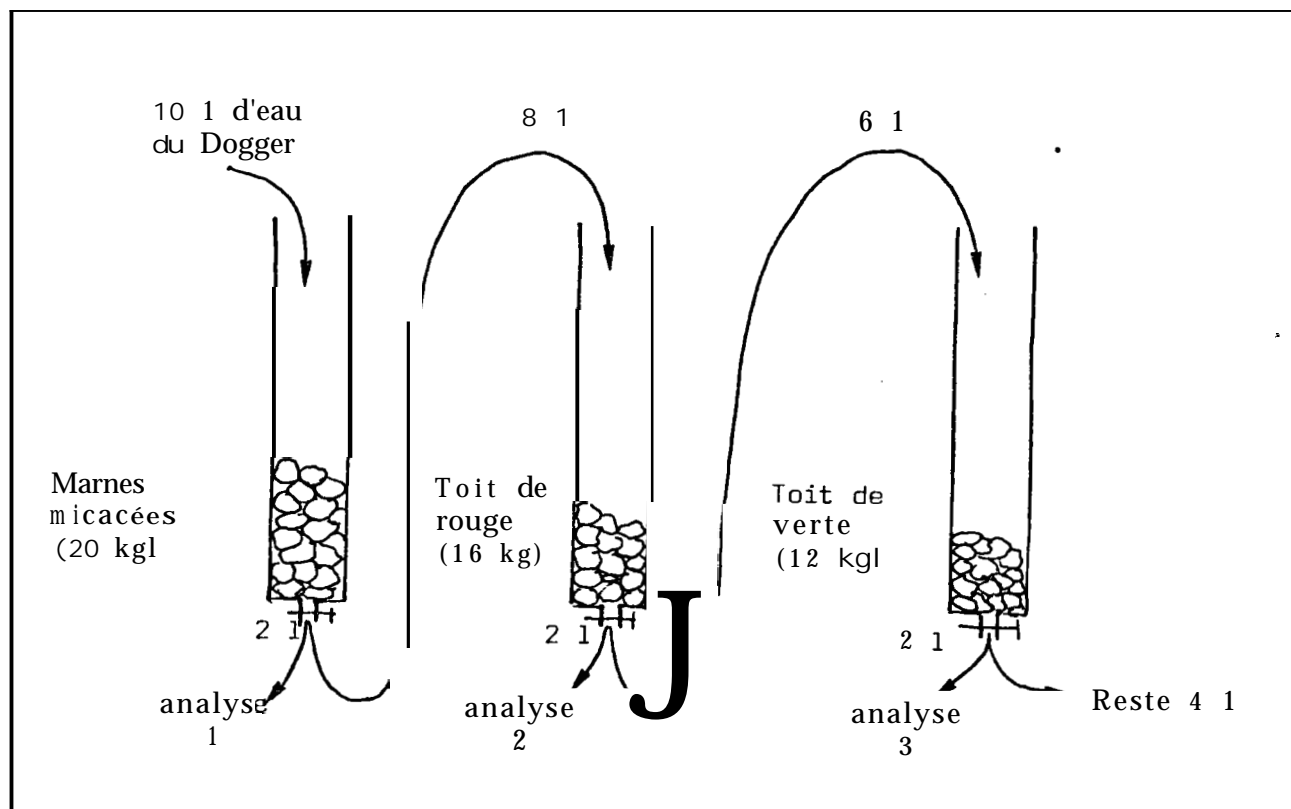


Figure 11 - Essai de percolation en "cascade"

L'eau séjourne 30 minutes dans chaque colonne, avec une vidange au bout d'un quart d'heure.

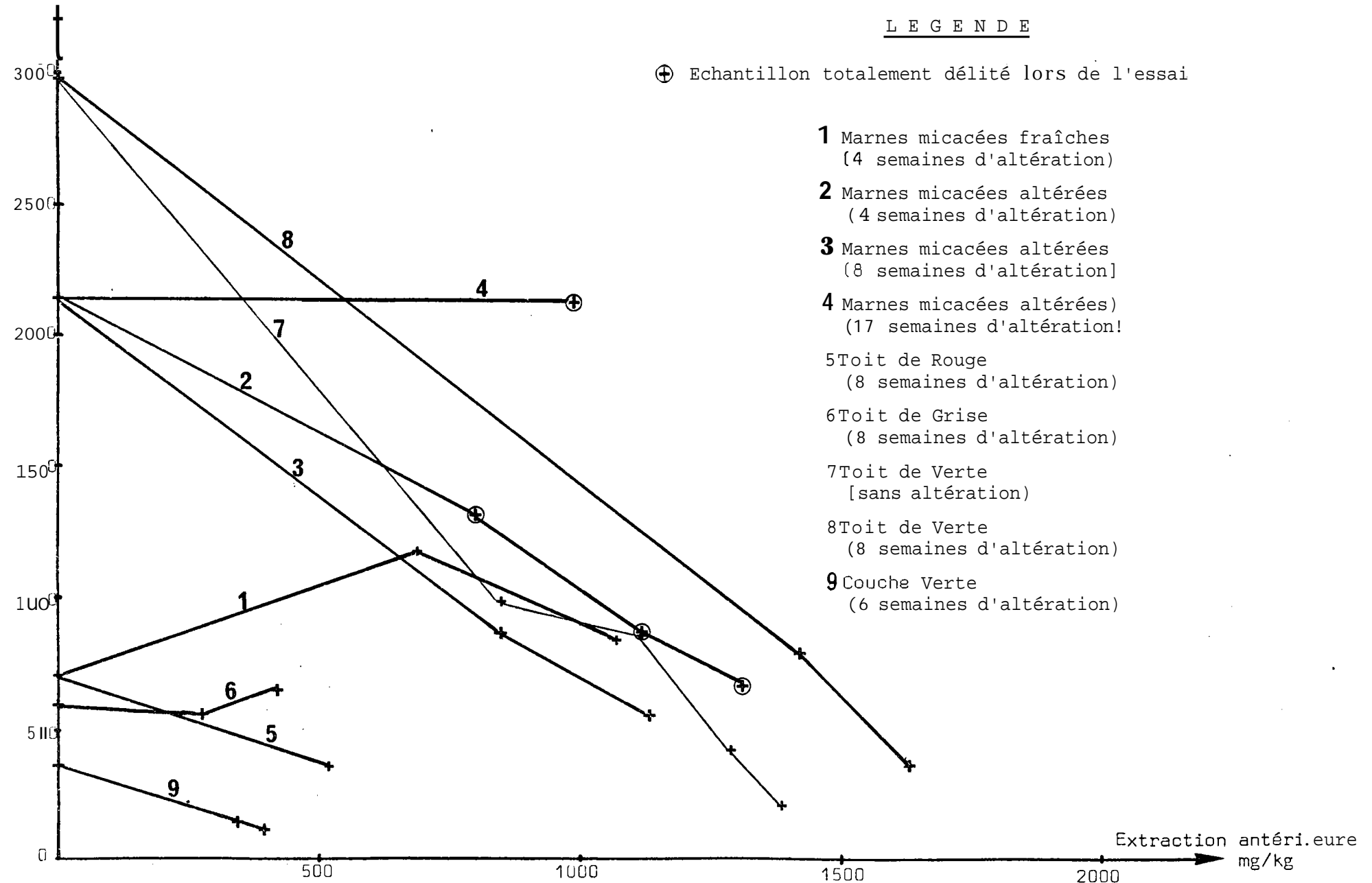
Figure 10 - Teneur en fin d'un essai en fonction de l'extraction antérieure, courbes pour différents temps d'altération.

Teneur (mg/l)

LEGENDE

⊕ Echantillon totalement délité lors de l'essai

- 1** Marnes micacées fraîches (4 semaines d'altération)
- 2** Marnes micacées altérées (4 semaines d'altération)
- 3** Marnes micacées altérées (8 semaines d'altération)
- 4** Marnes micacées altérées (17 semaines d'altération)
- 5** Toit de Rouge (8 semaines d'altération)
- 6** Toit de Grise (8 semaines d'altération)
- 7** Toit de Verte (sans altération)
- 8** Toit de Verte (8 semaines d'altération)
- 9** Couche Verte (6 semaines d'altération)



Les résultats obtenus figurent dans le tableau 13.

Analyse (mg/l)	Echantillon (1)	EchaWon (2)	EchaUon (3)
Ca <sup>+</sup>	54,0	234,0	198,0
Mg <sup>+</sup>	4,8	12,0	24,0
Na <sup>+</sup>	55,0	72,5	315,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	166,0	128,0	143,0
Cl <sup>-</sup>	26,5	26,5	35,0
SC <sub>4</sub> <sup>-</sup>	111,0	650,0	1110,0

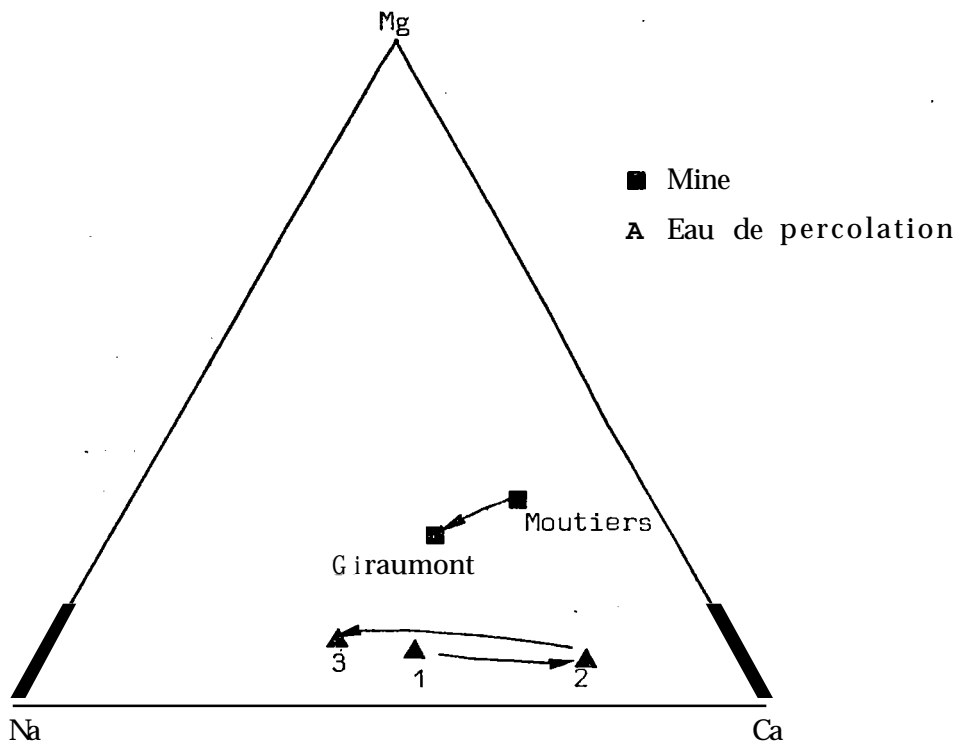
Tableau 73 - Essai de percolation en "cacade"  
(résultats).

Cet essai montre que la mise en solution des sulfates a surtout lieu après un passage dans le toit de la couche rouge et le toit de la couche verte elle est moins importante pour une eau ayant séjourné dans les marnes micacées.

Si l'on représente l'évolution de la qualité de l'eau au cours de cet essai sur deux diagrammes triangulaires, l'un pour les cations, l'autre pour les anions, on s'aperçoit que :

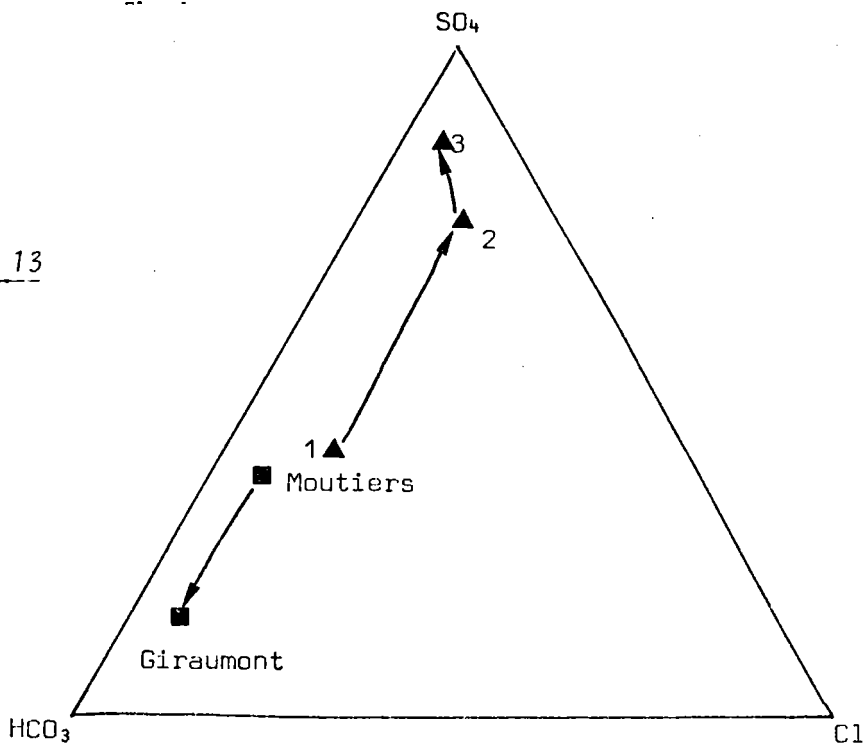
- le passage de l'eau sur le toit de rouge déplace le point représentatif de l'eau vers un pôle calcique, alors que la percolation du toit de verte entraîne ce point vers le pôle sodique. On observe un cheminement analogue si l'on compare une eau de Moutiers (qui exploite en couche rouge), calcique, à une eau de Giraumont (qui exploite en couche verte) qui est plus sodique [figure n° 121,

Figure n° 12



- pour les anions (figure n° 131, on se déplace vers le pôle sulfaté, au fur et à mesure que le temps de séjour de l'eau avec du matériau augmente. Si l'on compare [figure n° 13) Ce résultat avec l'évolution de l'eau lorsqu'on passe de Moutiers à Giraumont, on s'aperçoit que l'eau de Giraumont est moins sulfatée ; or, le temps de séjour de l'eau à Giraumont est considéré comme faible.

Figure n° 13



En définitive, la teneur en sulfates apparaîtrait comme étant représentative du temps de séjour de l'eau dans le sol, tandis que le cation prédominant (Ca ou Na) dépendrait des couches traversées. Il y aurait donc un faciès de l'eau d'exhaure caractéristique des couches exploitées.

De plus, il semble que la minéralisation de l'eau soit plutôt due aux toits des couches qu'aux marnes micacées. En particulier, le toit de la couche rouge, comme le montrent tous les essais entrepris, donne une eau tout à fait comparable à une eau de mine.

#### 4.3.5 - Essais d'imbibition (annexe XI)

Tous ces essais ont été entrepris avec 20 kg de roche et de l'eau de Chavigny.

##### a) Marnes micacées

Cet essai a été réalisé avec 4,5 l d'eau sur des marnes fraîches. L'eau est sulfatée sodique. Les courbes figurant en annexe XI représentent l'évolution de la teneur en Ca, Mg, Na et  $SO_4$  (mg/l) avec des vidanges de 1/3 du volume à chaque prise d'essai.

Il semble que l'on ne puisse pas descendre en-dessous de 150 mg/l de sulfates et ce, malgré le passage à une vidange complète pour chaque prélèvement (20 vidanges à 1,5 l et 5 vidanges totales). En fin d'essai, l'eau se rapproche d'une eau calcique.

##### b) Toit de rouge

Le matériau a été noyé par 5 l d'eau et la quantité de sulfates est plus importante (850 mg/l) qu'avec les marnes micacées non altérées. L'essai a été arrêté alors que la teneur en sulfates était de 200 mg/l (19 vidanges). L'eau est sulfatée calcique.

##### c) Toit de grise (7 l)

L'eau est sulfatée calcique et sodique. La teneur en sulfates est assez faible pour un toit marneux (650 mg/l). Après 12 vidanges de 1,5 l, la teneur enregistrée est de 200 mg/l.

##### d) Toit de verte

L'essai a été réalisé avec 7 l d'eau. La quantité de sulfates mise en solution est très importante (3 g/l) et l'eau est très nettement sodique (plus de 1 g/l). Au début de l'essai, la courbe est marquée par des à-coups ; elle devient régulière par la suite. A la fin de l'essai (12 vidanges), la teneur atteinte était de 500 mg/l.

e) Couche verte (7 l)

La teneur en sulfates est assez importante : l'eau est sulfatée sodique ; les teneurs en Ca et Mg sont inférieures dans l'eau d'imbibition à celle de l'eau initiale. Après 13 vidanges de 1,5 l, on est passé à une teneur en sulfates de 145 mg/l.

f) Conclusions

Au cours de ces essais, il est montré que l'altération ne se produit pas en milieu noyé. Il faut un régime aéré. Ainsi, en remplaçant de l'eau usée par une eau nouvelle, il est possible de diluer les sulfates mis en solution et de réduire la minéralisation de l'eau.

Seules les eaux ayant été en contact avec le toit de rouge sont au début comparables à des eaux de mines. Par contre, ce n'est qu'au fil des vidanges que l'eau d'imbibition des autres roches évolue vers le pôle calcique (ceci est particulièrement net pour les marnes micacées). Les quantités extraites correspondent à celles obtenues pour les essais percolés.

## 5 - CONCLUSIONS GENERALES

1) Les observations en mine, l'analyse des isotopes du soufre et les résultats des essais de lixiviations, montrent clairement la provenance des sulfates rencontrés dans les eaux de mine. Ils résultent de la mise en solution des sulfates issus de l'altération de la pyrite, contenue à l'état diffus dans les niveaux marneux des toits des couches et des marnes micacées, noyés dans les zones foudroyées. Toutes ces couches sont susceptibles de fournir des sulfates en grande quantité, et de façon répétée. Toutefois, les eaux rencontrées dans les mines étudiées correspondent plus particulièrement à des eaux issues du lessivage du toit de la couche rouge. Les minerais n'interviennent que pour une très faible part dans la minéralisation de l'eau et de plus, ne sont pas susceptibles de reproduire des sulfates une fois lessivés.

2) Lorsque les roches sont 'noyées, il ne se crée pas de sulfates supplémentaires.

3) Les résultats obtenus peuvent être résumés par les trois types de courbes représentées à la figure n° 14 :

- des courbes de mise en solution des sulfates au cours d'un essai (14.11) ;
- des courbes d'évolution de la quantité de sulfates extraits en fonction du nombre d'essais (14.21) ;
- une courbe d'altération de la marne micacée (14.3).

4) Il est possible d'envisager deux types de solutions pour obtenir une meilleure qualité de l'eau dans ces réservoirs :

• maintenir un niveau constant (éventuellement en assurant un apport d'eau peu chargée en sulfates d'une mine voisine). Ce procédé permet à la fois de délivrer une eau de qualité moyenne et d'espérer une amélioration de la qualité de l'eau par élimination progressive des sulfates qui ont pu se former pendant l'exploitation de la mine. Dans ce cas, on perd beaucoup de l'intérêt de l'existence d'un réservoir dont la fonction essentielle est la régulation des débits par remplissage et vidange.

Les réservoirs d'Hayange sont exploités de la sorte : le réservoir Sud, qui a été noyé il y a une trentaine d'années, présente une eau conforme aux normes tandis que l'eau du réservoir Nord s'améliore, après la dégradation importante notée à la suite des variations de niveau de l'eau.

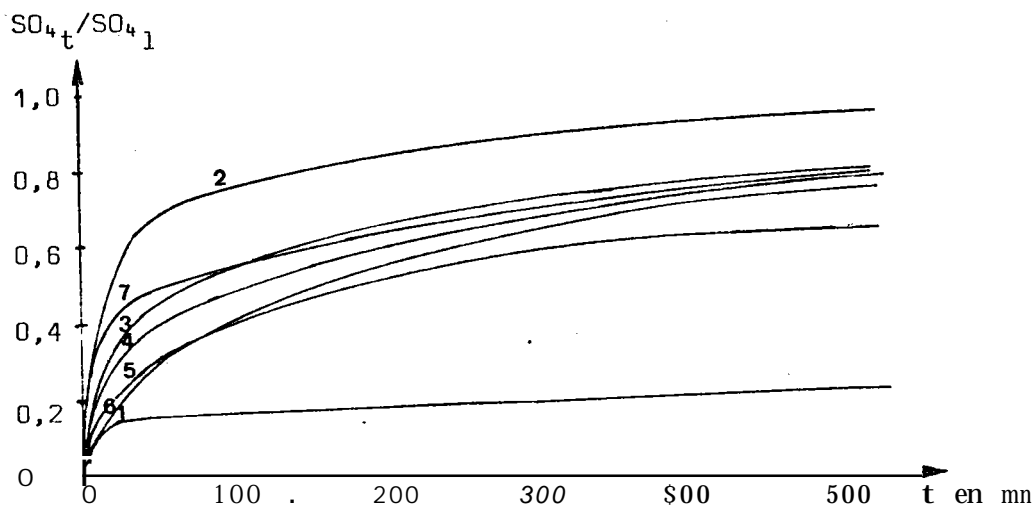


Fig. 74.7 - Cinétique de dissolution des sulfates.

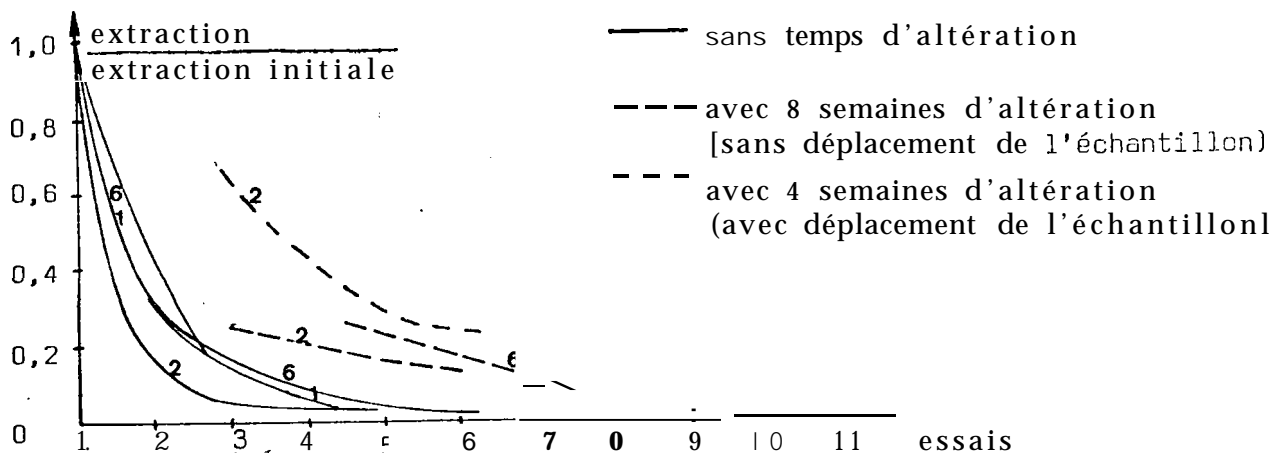


Fig. 14.2 - Extraction des sulfates après une lixiviation systématique.

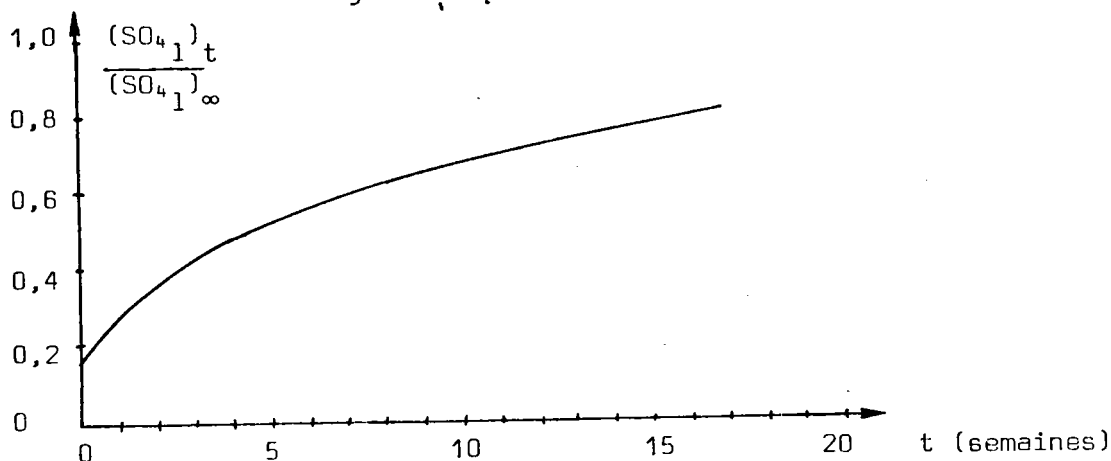


Fig. 14.3 - Altération de la marne nucacée.

- LEGENDE. :
- |   |                       |   |               |
|---|-----------------------|---|---------------|
| 1 | Marne micacée fraîche | 5 | Couche Grise  |
| 2 | Marne micacée altérée | 6 | Toit de Verte |
| 3 | Toit de Rouge         | 7 | Couche Verte  |
| 4 | Toit de Grise         |   |               |



▪ la solution la plus avantageuse, mais la moins sûre, consiste à vider le réservoir à plusieurs reprises de façon à lessiver la plus grande partie des sulfates, mis en solution lors de la première mise en eau. Les essais de laboratoire laissent espérer une amélioration possible, malgré quelques résultats contradictoires. Il est donc nécessaire de procéder à des observations "in situ". Le réservoir de Ste Marie a déjà été partiellement vidé deux fois : il y a eu globalement diminution de la teneur en sulfates, mais le nombre de mesures est insuffisant pour préciser le gain obtenu.

D'une manière générale, l'interprétation des résultats de laboratoire nécessite maintenant des observations en mine suffisantes pour pouvoir définir le terme de passage à l'échelle réelle. Ces observations n'ont pas pu être faites, à ce jour, pour des raisons d'exploitation minière.

B I B L I O G R A P H I E

---

- ARNOLD M. (1978) - "Cristallogénèse et géochimie isotopique de la pyrite. Apport à la métallogénèse des amas sulfurés associés à un volcanisme sous-marin".  
Thèse **d'Etat**, Nancy Sciences, Géologie.
- BUBENICEK L. (1970) - "Géologie des gisements de fer de Lorraine".
- CORDIER J.P. (1971) - "Etude géochimique des eaux d'exhaure".
- DESCAVES J.P. (1977) - "Compte rendu de la réunion hydrogéologie des calcaires ferrifères tenue à l'I.R.S.I.D. le 9 décembre 1976; Inédit.
- MAUBEUGE P.L., JECKO G. (1977) - "Lixiviation expérimentale des marnes dans le bassin ferrifère lorrain". C.R. Acad. Sc. Paris, t. 285, pp.1291-1294.
- PILOT J. (1973) - "Les isotopes en géologie. Méthodes et applications".  
Paris 1974, Doin Ed.
- RAMON S. (1976) - "Salinité de l'eau dans le réservoir de la mine d'Angevillers".  
Inédit.
- SCHWARCZ H.P. and BURNIES W. (1973) - "Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratio in clastic rocks". Berlin, 1973; Mineral Deposita, vol. 8, pp. 264-277.

LISTE DES ANNEXES

- Annexe I - Situation géographique. Observations en mines.
- Annexe II - Matériel utilisé.
- Annexe III - Essais percolés réalisés sur les Marnes Micacées.
- Annexe IV - Essais percolés réalisés sur le Toit de la Couche rouge.
- Annexe V - Essais percolés réalisés sur le Toit de la Couche Grise.
- Annexe VI - Essai percolé réalisé sur la Couche Grise.
- Annexe VII - Essais percolés réalisés sur le Toit de la Couche Verte.
- Annexe VIII - Essais percolés réalisés sur la Couche Verte.
- Annexe IX - Corrélation temps de percolation - teneur en sulfates au cours des essais percolés.
- Annexe X - Essais percolés réalisés avec de l'eau déminéralisée.
- Annexe XI - Essais d'imbibition.

--o0o--