

AGENCE FINANCIERE DE BASSIN RHIN-MEUSE

"Le Longeau" - ROZERIEULLES

57160 - MOULINS-LES-METZ



n° 6703

FACTEURS DETERMINANT

LA TENEUR EN SULFATES

DES EAUX STOCKEES

DANS LES MINES DE FER

Daniel HERVE

Michel AMMOU-CHOKROUM

septembre **1979**

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

LABORATOIRE DE REACTIVITE DES SOLIDES

E. ? 452 - 54001 - NANCY Cédex

RESUME

Les travaux présentés dans ce rapport ont été conduits en vue de déterminer les mécanismes qui président à la sulfatation des eaux de réservoirs souterrains constitués par ennoyage d'anciennes mines de fer lorraines. Des mesures ont été effectuées d'une part, in situ, par une surveillance continue de la qualité de l'eau de différents réservoirs, et d'autre part, en laboratoire, où les mécanismes de sulfatation des roches immergées par ennoyage ont été établis.

L'oxydation à l'air humide de la pyrite, disséminée dans les roches marneuses, produit des sels sulfatés solubles ; ceux-ci sont dissous à l'occasion de l'immersion des roches.

Comme il n'est pas possible de contrôler cette réaction de sulfatation des roches, il semble qu'il faille diluer progressivement les eaux des réservoirs par des eaux d'apport peu minéralisées pour obtenir une qualité d'eau satisfaisante.

PLAN DU RAPPORT

	Pages
INTRODUCTION	1
1. GEOLOGIE DE LA FORMATION FERRIFERE LORRAINE	2
1.1. Stratigraphie	2
1.2. Hydrogéologie	4
2. EVOLUTION DE LA TENEUR EN SULFATE DES EAUX DE MINES	6
2.1. Influence de la roche immergée	6
2.2. Evolution de la teneur en sulfate des réservoirs	7
2.3. Conclusion	9
3. ORIGINE DES IONS SULFATES	12
3.1. Etude des rapports isotopiques du soufre	12
3.2. Examen des marnes à la microsonde	15
3.3. Conclusion	17
4. REACTIVITE DES MATERIAUX	19
4.1. Essais en colonne	20
- Essais noyés	20
- Essais percolés	23
4.2. Essais sur carottes	29
4.3. Conclusion	32
5. PASSIVATION DE LA PYRITE	33
5.1. Principe et choix du réactif	33
5.2. Vérification expérimentale	34
5.3. Conclusion	34
6. CONCLUSION GENERALE	36
6.1. Mécanisme réactionnel	36
6.2. Application	36

INTRODUCTION

Les mines de fer de Lorraine, situées sous la nappe aquifère des calcaires du Dogger, ont une exhaure considérable (221 Mm³ pour 32 Mt de minerai extrait en 1978). Une partie importante de ces eaux est utilisée par l'industrie sidérurgique et pour l'alimentation en eau potable (33 Mm³). Cependant, l'irrégularité saisonnière des débits d'exhaure est telle qu'un stockage des eaux est nécessaire pour satisfaire les besoins des utilisateurs. C'est pourquoi plusieurs réservoirs souterrains de grande dimension (de 0,1 à 5 Mm³) ont été constitués par ennoyage d'anciennes exploitations minières abandonnées.

On constate que lors du remplissage de ces réservoirs la qualité de l'eau se dégrade par une élévation de la dureté (jusqu'à 100°f) et de la teneur en sulfates (jusqu'à 1 000 mg/l de SO₄⁼). De ce fait, ces eaux ne sont pas utilisables par l'industrie et, bien que les teneurs en sulfate obtenues ne présentent pas de danger pour la santé des utilisateurs, il n'est pas souhaitable de les distiller.

En vue de rechercher le moyen d'améliorer la qualité des eaux stockées dans les mines, l'Agence Financière de Bassin Rhin-Meuse, en liaison avec le Ministère de l'Environnement, a confié l'étude de ce phénomène à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière de Nancy (E.N.S.G.). La participation active du personnel de l'Agence de Bassin, de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie (I.R.S.I.D.) et des mines de fer concernées a grandement contribué au déroulement de l'étude.

Les travaux ont été conduits selon deux voies parallèles :

- 1") A l'échelle du réservoir, des mesures ont été effectuées dans certaines mines, notamment celle d'Angevillers, à l'occasion de remplissages et/ou de vidanges.
- 2") Les facteurs gouvernant la réactivité des différentes roches noyées dans les réservoirs ont été étudiés dans les laboratoires de l'E.N.S.G.

1. GEOLOGIE DE LA FORMATION FERRIFERE LORRAINE

Le gisement ferrifère lorrain, daté du Lias supérieur, s'étend sur 100 km, du Nord au Sud, et 50 km d'Est en Ouest.

1.1. Stratigraphie

Une coupe géologique de la formation ferrifère (fig. 1) montre, sur une épaisseur moyenne de 40 m (15 à 65 m), une alternance de niveaux marneux et de calcaires ferrugineux correspondant à une série régressive, composée de dépôts littoraux à stratification entrecroisée marquée (BUBENICEK, 1961).

Il existe plusieurs horizons minéralisés, mais on exploite rarement plus de deux niveaux par concession. Les principales couches de minerai sont distinguées par leur couleur ; ce sont, de la base au sommet, les couches : verte, noire, brune, grise, jaune et rouge. Dans la région de Valleroy, la série présente les caractères généraux suivants :

- La zone inférieure est caractérisée par la paragenèse sidérose-silicate ferreux, correspondant à un milieu de genèse suffisamment réducteur pour que la pyrite soit présente.
- Dans la zone moyenne, coexistent les silicates, la calcite, la sidérose et les hydroxydes de fer.
- La paragenèse de la zone supérieure est oxydée : le dépôt est essentiellement formé par la calcite et des hydroxydes de fer (goethite, stilpnosidérite ...).

Ces niveaux lithiques minéralisés sont séparés par des niveaux marneux, les "toits de couche", dont la paragenèse correspond à un milieu réducteur : le fer est à l'état ferreux et les minéraux ferrifères prédominants sont les phyllites et la sidérose. Au-dessus du toit de la couche rouge se trouve le toit de la formation ferrifère, lui-même surmonté par les marnes micacées de l'Aalénien appelées "couche savon" par les mineurs.

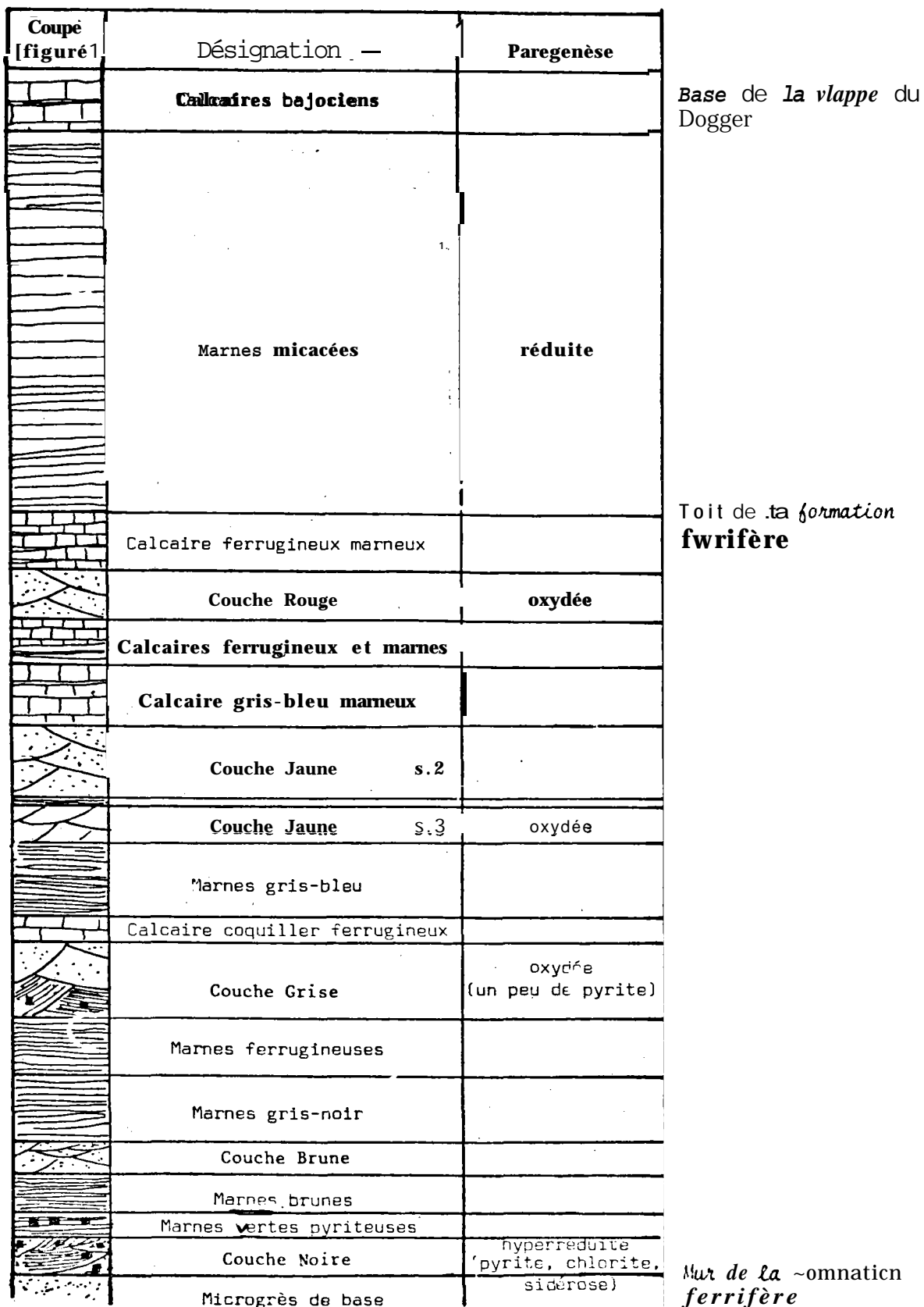


Fig. 1 - Coupe géologique de la formation ferrifère (Mine d'Auboué Moineville, Siège du Paradis, Puits 4).

Echelle 1/250

La teneur des différents niveaux échantillonnés pour ces études en éléments mobilisables par les eaux (Ca - Mg - Na - S total et SO_4) est reportée sur le tableau 1.

		S		CaO	MgO	Na ₂ O	Fe total
		Total	Sulfate				
Minerais	Couche noire	0,060	Ind.	7,15	2,05	0,152	41,28
	Couche grise	0,059	0,028	19,34	1,29	0,104	27,40
	Couche rouge	0,044	0,014	14,66	0,82	0,091	36,63
Niveaux marneux	Toit de noire	0,679	0,027	8,16	2,16	0,256	16,44
	Toit de grise	0,500	0,059	6,30	2,19	0,174	19,00
	Toit de rouge 1	0,312	0,052	32,53	0,84	0,066	10,33
	Toit de rouge 2	0,344	0,034	29,59	0,95	0,680	11,03
	Marnes micacées altérées fraîches	0,491 0,490	0,078 0,038	2,18 1,23	1,49 3,45	0,345 ind.	4,60 2,75

1.2. Hydrogéologie

La coupe géologique du Bajocien et du Bathonien, qui surmontent la formation ferrifère, montre que cet ensemble, fermé à la base par les marnes micacées, constitue une alternance de calcaires et de marnes. Cette structure détermine un système de nappes aquifères superposées, séparées par des écrans, localement étanches (LE NIR M., 1973).

Avant l'exploitation minière, la formation ferrugineuse formait un aquifère indépendant, isolé de la nappe du Dogger par l'écran imperméable constitué par les marnes micacées. Lors de l'exploitation minière par dépilages, cette formation est détruite par le foudroyage et la quasi totalité de la nappe du Dogger est drainée par les mines de fer sous-jacentes.

Les eaux de la nappe du Dogger sont moyennement minéralisées, à dominante bicarbonatée calcique (tableau 2) ; leur teneur en sulfates varie selon les sources de 30 à 70 mg/l .

La composition chimique des eaux d' exhaure des mines est assez uniforme : elles sont essentiellement bicarbonatées, calciques et magnésiennes, leur teneur moyenne en sulfate étant de 200 mg/l.

Captage (date)	Résistivité (Ω . cm)	NH ₄ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	Cl (mg/l)	TH (°F)	TAC (°F)	SO ₄ (mg/l)	Na (Mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)
Sources de Mont-Vaux Chatel -St-Germain (20/12/1977)	2 000	0,1	20	14	27,5	21	38	4	1	98	7
Sources de Ranguieux (17/07/1978)	2 070	0,3	0	18	29,5	21,5	67	4	1	115	2
Puits de la Xance (17/04/1978)	1 765	0,2	28	22	30,5	22	42	5	1	109	8
Sources de Vaux (17/04/1978)	1 935	0,3	4	12	29,5	22,5	58	4	1	105	8
Sources de Gorze (30/05/1978)	1 710	0,2	43	20	32,5	23	40	3	1	120	6
Source et forage de Lessy (22/05/1978)	1 680	0	3	12	32,5	27	57	10	1	113	10
Sources de Lorry (13/04/1978)	2 750	0,1	5	10	19	14,5	33	3	1	68	5

Tableau 2 - Analyses d'eau du Bajocien dans la région de Metz

2. EVOLUTION DE LA TENEUR EN SULFATE DES EAUX DE MLNES

Emplacement	Site	Durée de séjour	TH (°F)	SO ₄ (mg/l)	pH
Quartier 02		1 année	14	190	7,6
Vers le déversoir n° 4	puits	secteur abandonné depuis 20 ans	31	239	7,6
	galerie noyée		34	251	7,99
			31	239	7,6

Ces observations montrent que les eaux se chargent peu en ion sulfate au contact des minerais.

2.1.2. Ennoyage de zones dépi1ées

Contrairement au cas précédent, l'ennoyage de zones dépi1ées, où les formations marneuses sont abondamment représentées, se traduit par l'apparition de fortes teneurs en sulfate. Le tableau suivant illustre ces constatations.

Réservoir	Volume (Mm ³)	SO ₄ (mg/l)
Hayange Nord	2,1	815
Angevillers	0,4	700
Valeroy	6,0	540
Sainte-Marie *	1,6	340

Tableau 4 - Salinité de réservoirs lors de leur ennoyage

L'immersion de niveaux marneux, contrairement à celle des minerais entraîne donc une forte augmentation de la salinité des eaux.

2.2. Evolution des teneurs en sulfate des réservoirs

A. An-gevillers (fig. 2 et 3) (RAMON S. , 1976).

Ce réservoir de 400 000 m³ environ est situé au "niveau inférieur" de la mine d'Angevillers.

Lors du premier remplissage (1974) la teneur en sulfate est passée de 250 à 700 mg/l. Le niveau d'eau étant maintenu constant, les teneurs ont ensuite progressivement décru pour atteindre 250 mg/l lors de la vidange effectuée en 1976 (fig. 2).

Le réservoir est resté vide de Juillet 1976 à Octobre 1978, date à laquelle il a été rempli à nouveau : la teneur des eaux en sulfate a alors fortement augmente pour atteindre 1 200 mg/l.

* Stockage dans des zones tracées.

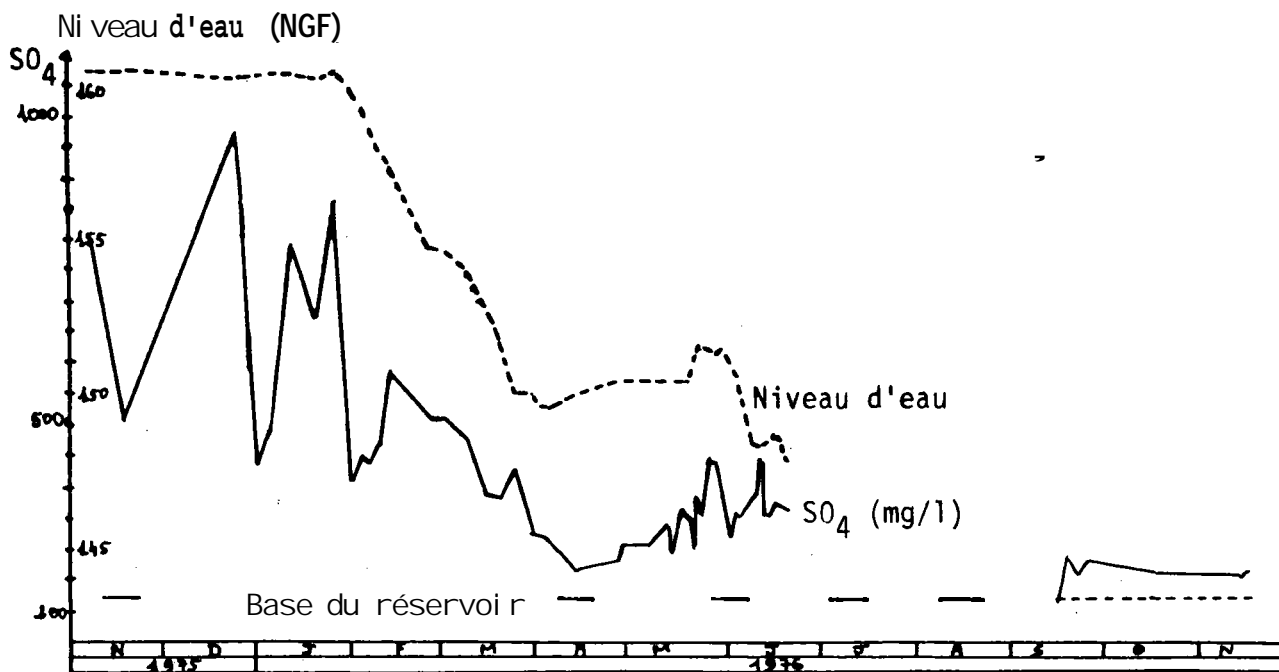


Fig. 2 - Réservoir d'Angerville (niveau inférieur) Vidange de 1976

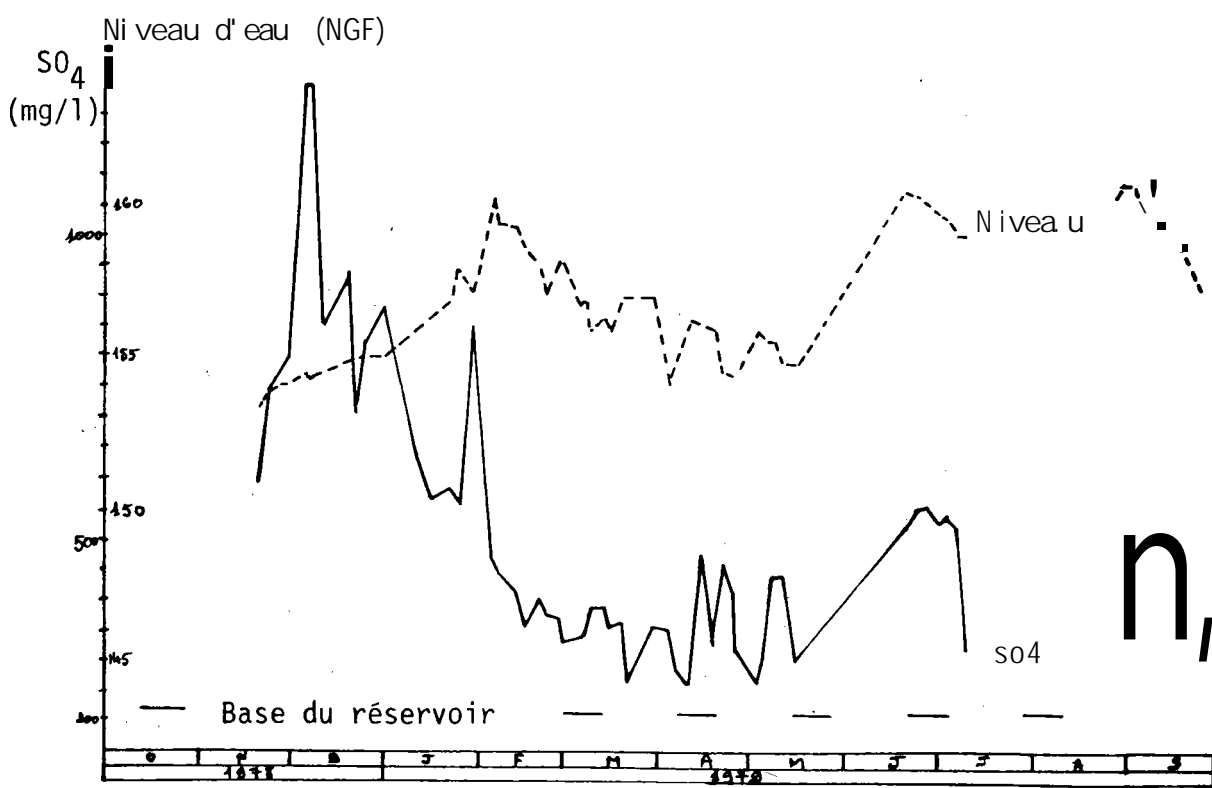


Fig. 3 - Réservoir d'Angerville. Remplissage de 1978

En trois mois, de Février à Mai 1979, le niveau d'eau a baissé de 5 m et la qualité de l'eau s'est améliorée ($SO_4 = 350$ mg/l). Une remontée du niveau en Mai - Juin 1979 s'est à nouveau traduite par une minéralisation ($SO_4 = 550$ mg/l).

B. Hayange Nord (fig. 4)

Le noyage en 1954 du secteur en aval pendage du 4ème niveau (montée du niveau d'eau de 20 m) provoque une augmentation de la dureté de l'eau du réservoir à **82°F** (700 mg/l de $SO_4^{=}$).

En Juin 1970, une montée du niveau d'eau de 5 m entraîne un nouvel accroissement du titre hydrotimétrique à 90°F (= 815 mg/l de $SO_4^{=}$) (CORDIER J.P., 1971).

Après une nouvelle montée du niveau d'eau jusqu'à la cote de débordement (cote 180,E) à 204,85) au cours de l'hiver 74-75, l'eau présente en été 75 une dureté de 90°F (815 mg/l de SO_4) (DESCAVES J.P., 1975).

Depuis cette date, le réservoir est maintenu au même niveau. Pendant deux ans (Juin 1975 à Avril 1977) une circulation d'eau a été provoquée en tête du réservoir par des apports d'eau (150 mg/l de $SO_4^{=}$) provenant de la mine de La Paix. Ceci s'est traduit par une sensible amélioration de la qualité de l'eau.

Après l'interruption de ces apports d'eau, la qualité de l'eau ne s'est pas dégradée, mais est restée constante.

C. Sainte-Marie (fig. 5):

Ce réservoir, où sont noyés des secteurs tracés (non dépiqués) en Couche grise, a présenté une teneur en sulfate peu importante lors du premier ennoyage. La qualité de l'eau, qui s'est rapidement améliorée, n'a pas été altérée par des vidanges partielles ou totales.

2.3. Conclusions

L'ensemble des mesures in situ précédentes fait apparaître que :

- 1" Il semble que la minéralisation des eaux provienne essentiellement des niveaux marneux.

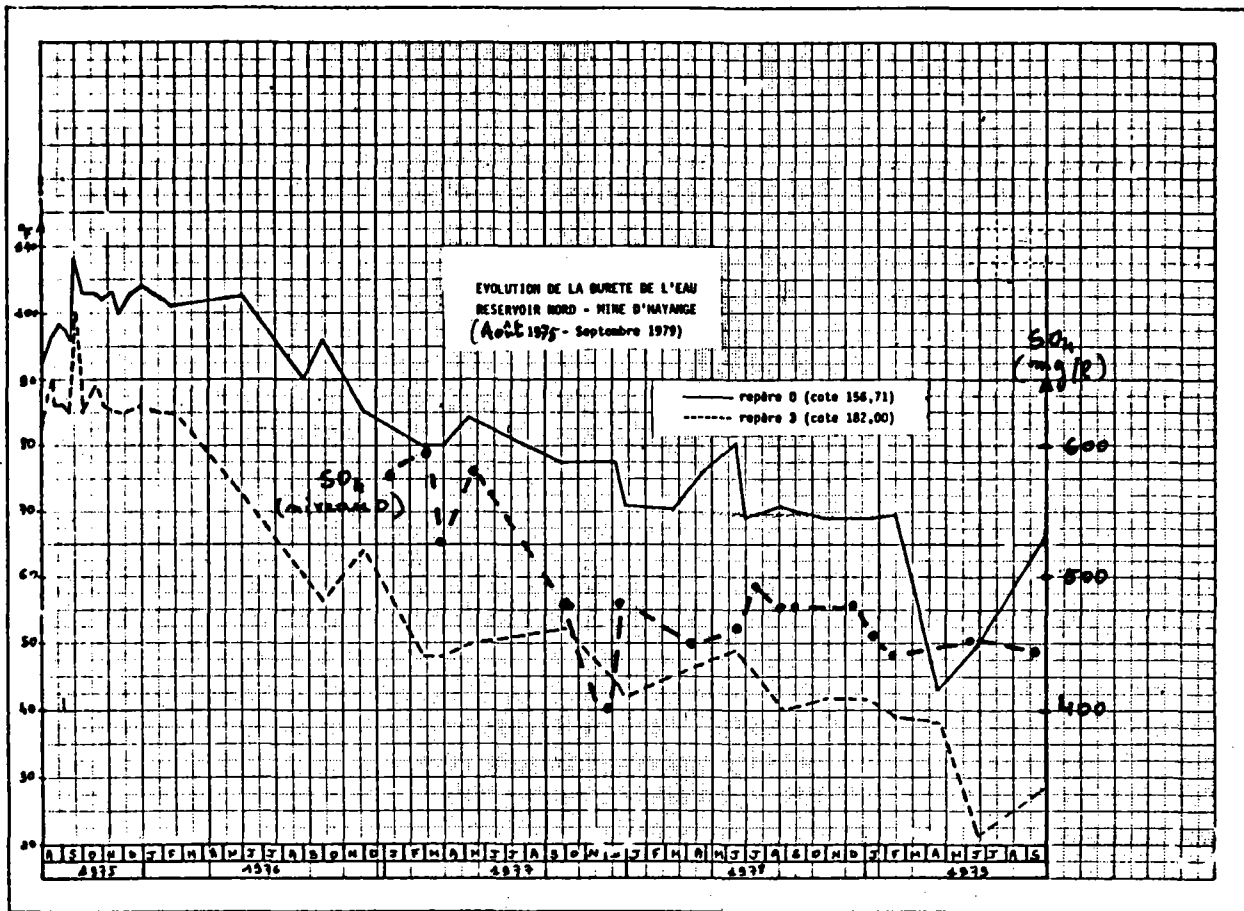


Fig. 4 - Réservoir d'Hayange Nord. Evolution de la dureté de l'eau et de la teneur en sulfates (Août 1975 - Septembre 1979)

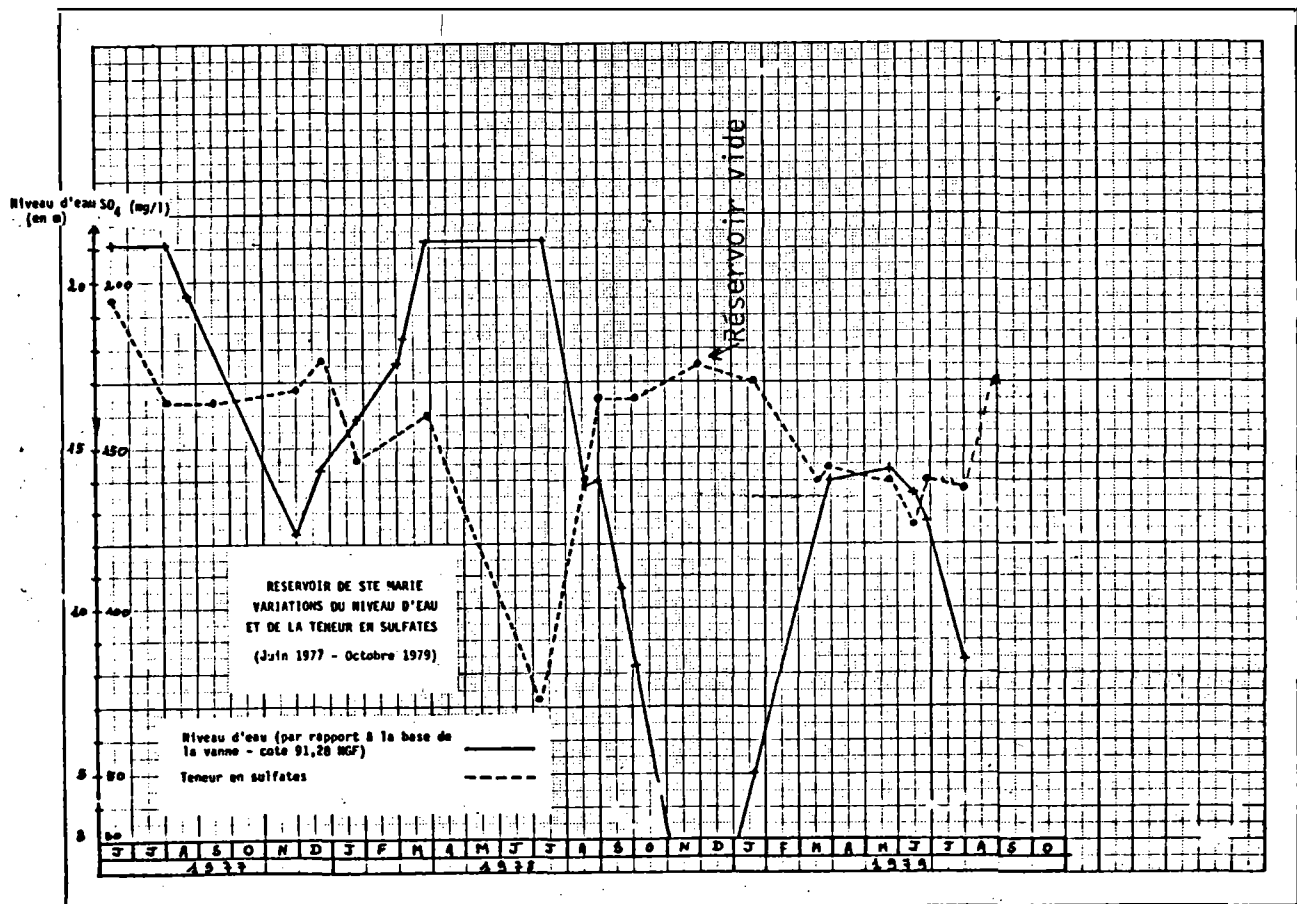


Fig. 5 - Réservoir de Sainte-Marie. Variations des teneurs en sulfates et du niveau d'eau (Juin 1977 - Octobre 1979)

2° Les réservoirs, constitués par ennoyage de zones dépilées, présentent une rapide dégradation de la qualité de l'eau au cours d'un remplissage et de façon plus générale, lorsque le niveau d'eau monte dans le réservoir.

3° Lorsque le réservoir est maintenu à un niveau constant et qu'une circulation d'eau est maintenue, la salinité de l'eau décroît au cours du temps. Ainsi, les eaux du réservoir d'Hayange Sud, qui baignent des zones dépilées en couche grise, présentent actuellement une faible minéralisation sulfatée (150 mg/l) : depuis une trentaine d'années en effet, l'eau du réservoir a été maintenue à un niveau constant par des apports d'eau peu sulfatée.

Compte tenu du faible nombre de valeurs dont on dispose, la teneur en sulfate des eaux du réservoir de Valleroy évolue conformément aux observations précédentes.

Date	Décembre 73 (cours de noyage)	Décembre 75 (ennoyage)	Décembre 77	Février 78	Juillet 78	Novembre 78	Janvier 79
Niveau NGF (m)	89	97	97,5	99,5	104	98,5	100
SO ₄ (mg/l)	300	540	375	355	360	425	415

Tableau 5 - Evolution de la teneur en sulfate du réservoir de Valleroy (début du noyage côte 32 NGF)

3'. ORIGINE DES IONS SULFATES

Les anions sulfates solubilisés dans les eaux de mines sont susceptibles de provenir de plusieurs phases soufrées, qui peuvent être contenues dans les niveaux marneux, dans les minerais, ou dans ces deux types de roche. Le soufre peut être initialement exprimé sous forme :

- sulfatée, avec le gypse et l'anhydrite, présents en faible quantité dans les roches.
- sulfurée : il peut alors être engagé dans des composés organiques et/ou lié au fer (pyrite, marcassite), ce dernier mode d'expression minéralogique étant le plus communément reconnu.

L'étude des rapports isotopiques du soufre de ces matériaux d'une part, et leur examen à la microsonde électronique d'autre part, permettent de lever ces indéterminations.

3.1. Etude des rapports isotopiques

3.1.1. Principe

Le rapport des isotopes ^{32}S et ^{34}S du soufre est caractéristique d'un milieu de dépôt. Ce rapport est exprimé en "‰", écart à un rapport standard international (étalon de Canyon-Diablo).

Si l'on se fonde sur la composition isotopique des sulfates contenus dans l'eau de mer à l'époque de la formation des roches (+ 20 ‰) (J. PILOT, 1973) il est possible d'estimer par le calcul (M. ARNOLD, 1978), en tenant compte des conditions de sa genèse, la composition isotopique de la pyrite contenue dans les minerais (+ 7 ‰) et les niveaux marneux (-25 à -40 ‰). Le gypse et l'anhydrite, contemporains au dépôt des formations marneuses ou des couches minéralisées, ont une composition isotopique voisine de ± 20 ‰.

3.1.2. Mode opératoire

Des mesures ont été réalisées sur les trois couches minéralisées et les quatre formations marneuses. Cependant, seuls les prélèvements de roches effectués au pied de la couche noire et dans les marnes micacées ont permis

d'isoler des échantillons de pyrite suffisamment importants pour l'analyse isotopique du soufre. C'est pourquoi, pour les autres roches, les analyses ont exclusivement porté sur les sulfates dissous dans l'eau de percolation des matériaux préalablement broyés.

3.1.3. Résultats (L. DEMASSI EUX, 1978)

Les résultats obtenus sur les pyrites contenues dans les marnes micacées et le minerai couche noire sont présentés sur le tableau 6.

Marnes micacées		Couche noire	
Echantillon	S ³⁴ δ ‰	Echantillon	S ³⁴ δ ‰
1 a	- 33,3	12	+ 36,4
3	- 39,1	13	+ 32,4
4 a	- 36,3	14	+ 26,5
4 b	- 36,0	15	+ 10,7
4 d	- 39,3	17	+ 11,7
5	- 37,3	18	+ 39,6

Tableau 6 - Composition isotopique du soufre des pyrites

Il apparaît que :

- 1") la composition isotopique du soufre des deux catégories de pyrite est nettement différente.
- 2") les résultats obtenus sur les pyrites des marnes micacées sont conformes à ceux que prévoit la théorie, pour un milieu de dépôt de bordure non oxygéné (euxinique).

Les résultats obtenus sur les sulfates contenus dans les eaux de percolation (tableau 7) permettent de tirer les renseignements suivants :

Echantillon	S ³⁴ δ‰
Minerais :	
couche noire	+ 12.8
couche grise	- 29.2
couche rouge	- 16,7
Marnes :	
toit de noire	- 35.8
toit de grise	- 38,7
toit de rouge	- 39*3
marnes mi cacees	- 39,3

Tableau 7 - Composition isotopique des sulfates des eaux de percolation

- 1") Les eaux de lessivage des niveaux marneux présentent des compositions isotopiques voisines et compatibles avec celles d'un milieu de genèse euxinique. Les eaux de lessivage des minerais au contraire ne sont pas de composition homogène : il semble difficile d'apporter une explication définitive à cette dispersion.
- 2") Les eaux de percolation de la couche noire et des marnes mi caccées présentent la même composition isotopique que les pyrites contenues dans ces roches : les sulfates contenus dans les eaux de mines proviennent donc de l'alération de la pyrite.

La composition isotopique de sulfates contenus dans les eaux de la nappe du Dogger, arrivant au toit des marnes mi caccées, est voisine de - 5 ‰. Après passage en mine, ces mêmes eaux ont les compositions isotopiques présentées sur le tableau suivant :

Mine	Date	$\delta^{34} S\text{‰}$	
La Paix	20/03/1978	- 25,7	Eau d'exhaure
Moutiers	01/06/1978	- 29,3	
Giraumont	03/06/1978	- 25,8	
Hayange Nord (ni veau 3)	20.03/1978	- 23,8	Eau de réservoir
Hayange Nord (ni veau 0)	20/03/1978	- 27,7	
Hayange Nord (ni veau 0)	25/04/1978	- 26,6	
Val1eroy	27/02/1978	- 33,4	
Val1eroy	10/03/1978	- 32,0	
Val1eroy	20/03/1978	- 32,9	

Tableau 8 - Composition isotopique des sulfates des eaux de mine

3.1.4. Discussion et conclusion

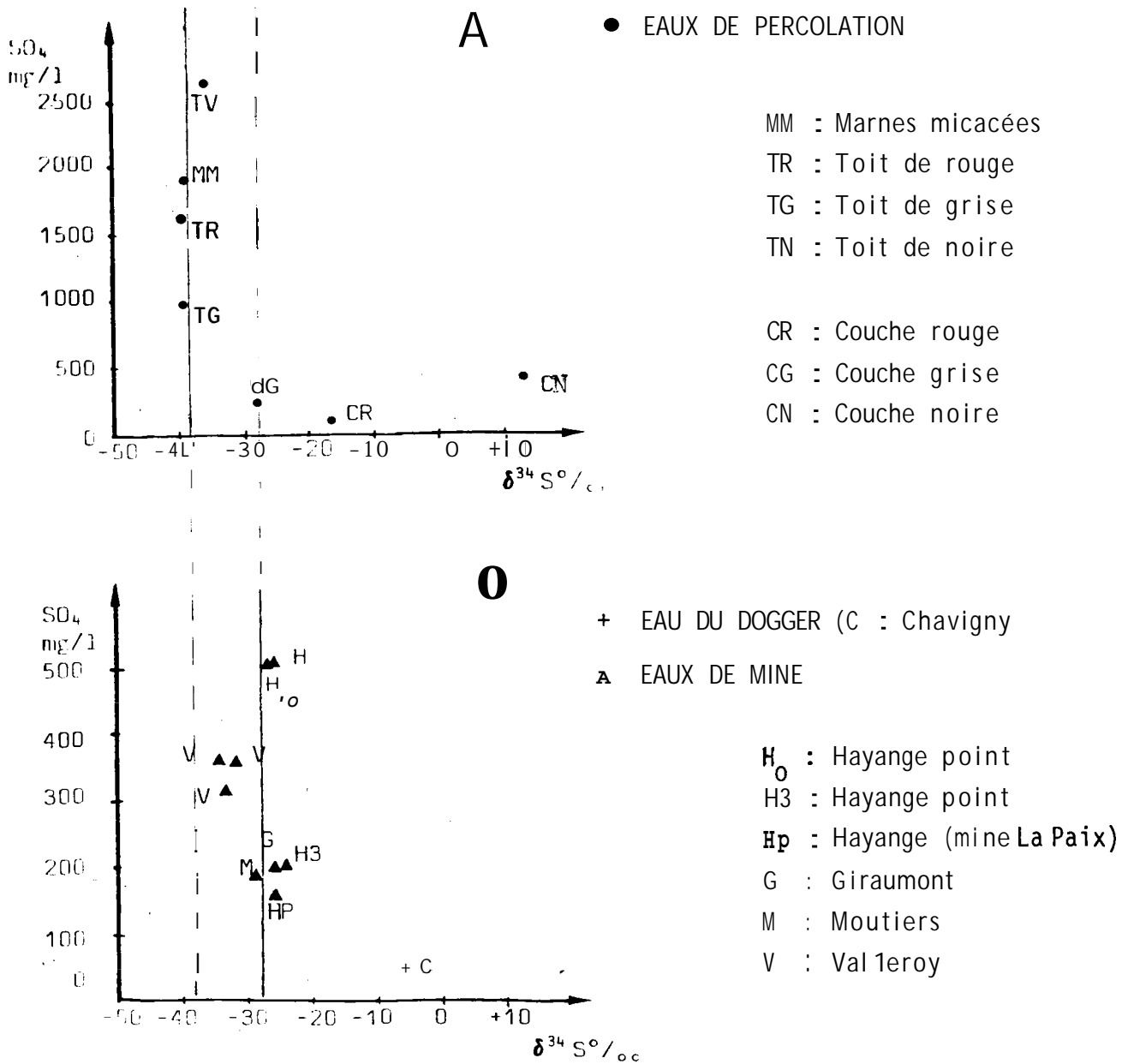
Si l'on rapporte les compositions isotopiques aux quantités de sulfates contenues dans les eaux de percolation des différentes roches (fig. 6 A) et dans les eaux de mines (fig. 6 B) il apparaît que :

- 1") conformément aux observations effectuées en mine, les roches marneuses produisent une quantité de sulfate bien plus importante que les minerais
- 2") les eaux de mines présentent une composition voisine de celle des eaux de percolation des niveaux marneux.

C'est donc la pyrite des toits marneux et des marnes micacées qui est à l'origine de la sulfatation des eaux de mines.

3.2. Examen des marnes à la microsonde

Afin de préciser les caractéristiques des pyrites et de rechercher d'autres modes d'expression minéralogique éventuels du soufre, les quatre niveaux marneux ont été analysés qualitativement à la microsonde électronique.



- Figure 6 -
 Composition isotopique et teneur en sulfates des eaux
 de percolation (A) et de mines(B)

Pour ce faire, les échantillons sont conditionnés sous forme de lames minces métallisées. Dans les plages les plus représentatives, choisies par observation au microscope optique, la distribution de plusieurs éléments (S, Fe, Si, Al, Mg, Ca) est enregistrée sous forme d'images X de répartition de 100 microns de côté. Les zones riches apparaissant en clair, la comparaison des images X des différents éléments pour une même plage établit donc les associations chimiques des différentes phases.

Les résultats de cette étude sur des échantillons des différentes couches marneuses sont les suivants (exemple en planche 1).

- 1") Le soufre est exclusivement associé au fer : comme on pouvait s'y attendre la phase sulfurée majeure est la pyrite.
- 2") A côté d'autres phases détritiques (phylites, limonites, silice ...) ou de néoformations (carbonates ...), la pyrite se présente sous forme de grains globulaires de diamètre variable (5 à 100 microns).

3.3. Conclusion

Les sulfates présents dans les eaux de mines proviennent essentiellement de l'oxydation de la pyrite finement distribuée dans les niveaux marneux.



Image du courant absorbé



Soufre



Silicium



Fer

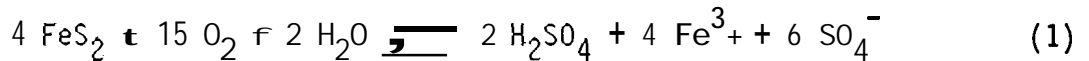
Planche 1 - Toit de noire (lame mince 32)

Images X de répartition de soufre - fer - silicium.

Plages de 100 x 100 microns.

4. RÉACTIVITÉ DES MATÉRIAUX

On sait que les produits d'oxydation extrême de la pyrite par l'oxygène en milieu aqueux, par voie directe ou par l'intermédiaire de bactéries, sont l'acide sulfurique et l'ion ferrique :



Dans les anciennes mines de charbon à forte teneur en sulfure de fer, les eaux météoriques se trouvent suffisamment acidifiées par cette réaction pour que le cation Fe^{3+} soit soluble, et ajoute son action oxydante à celle de l'oxygène moléculaire dissous. Dans les mines de fer lorraines, le pH des eaux, voisin de 8, est tel que le fer est insolubilisé sous une forme hydroxylée : seul l'oxygène peut donc jouer le rôle d'agent chimique oxydant.

Pour que la réaction (1) puisse se poursuivre, il est nécessaire que la surface des pyrites soit approvisionnée en oxygène dissous. Des travaux antérieurs montrent qu'une faible épaisseur d'eau immobile, de l'ordre du mètre, suffit pour limiter très fortement la diffusion de l'oxygène de l'air, et ainsi empêcher la poursuite de la réaction.

On est donc conduit à penser que l'oxydation de la pyrite contenue dans les niveaux marneux s'effectue, non pas lorsque des réservoirs sont remplis d'eau, mais à l'occasion de leur vidange : les pyrites se trouvent alors exposées à l'air humide du réservoir, et la mince pellicule d'eau qui enrobe alors les minéraux, non seulement ne constitue pas une barrière de diffusion inhibitrice pour l'oxygène dissous, mais réalise au contraire les conditions réactionnelles nécessaires au déroulement de la réaction.

Afin de vérifier ce mécanisme de mobilisation du soufre, des échantillons des différentes roches ont été soumis à des essais de lixiviation en laboratoire : les conditions opératoires mises en œuvre, sur les échantillons conditionnés, soit en colonne soit en carotte, simulent les cycles de noyage - dénoyage auxquels les roches sont soumises en réservoir. La cinétique de solubilisation des ions sulfates au cours des essais est établie en mesurant l'évolution de la conductivité et de la teneur en sulfate de la solution de lixiviation en fonction du temps.

4.1. Essais en colonne (HERVE D., 1978)

Le matériau étudié est, après concassage (diamètre moyen des particules = 5 cm), introduit dans une colonne verticale ($h = 1,2$ m ; diamètre = 0,2 m) dont la base, équipée d'un dispositif filtrant et d'une vanne, permet de prélever la solution de lixiviation.

On distingue les "essais noyés" des "essais percolés" selon que le remplissage solide de la colonne est, soit totalement immergé dans la solution de lixiviation, soit simplement lessivé par celle-ci.

4.1.1. Essais noyés

Ces essais ont été effectués en vue de simuler les conditions de lixiviation des roches lors de l'envoyage du réservoir souterrain.

A. Mode opératoire

Dans la colonne, le matériau concassé (20 kg) est totalement immergé dans l'eau du Dogger (5 litres) ; il est recouvert par une hauteur d'eau de 10 cm environ. Périodiquement, le tiers du volume d'eau chargée en ions solubilisés est prélevé pour analyse (analyse chimique et mesure de la conductivité), tandis qu'un même volume d'eau fraîche est réintroduit dans la colonne.

B. Résultats

La figure 7 présente la cinétique de solubilisation des ions sulfates pour différents niveaux parneux exposés à l'air avant l'essai ; les mesures sont exprimées soit à l'aide de la concentration (mg/l) de la solution (fig. 7 A), soit en rapportant la solubilisation de soufre initialement exprimé sous forme de SO_4^{2-} à la quantité initialement présente dans la roche, $(SO_4)_i$, (fig. 7 B). Rappelons que ces sulfates représentent 5 à 10 % du stock total de soufre (cf. tableau 1).

On observe que :

- 1") la quantité d'ions sulfate solubilisés tend lentement à s'annuler avec le temps.
- 2") si la concentration atteinte par la solution varie avec l'échantillon de roche immergée (fig. 7 A), le pourcentage de sulfate extrait pour les différents matériaux est relativement proche, voisin de 80 % au bout de 4 jours.

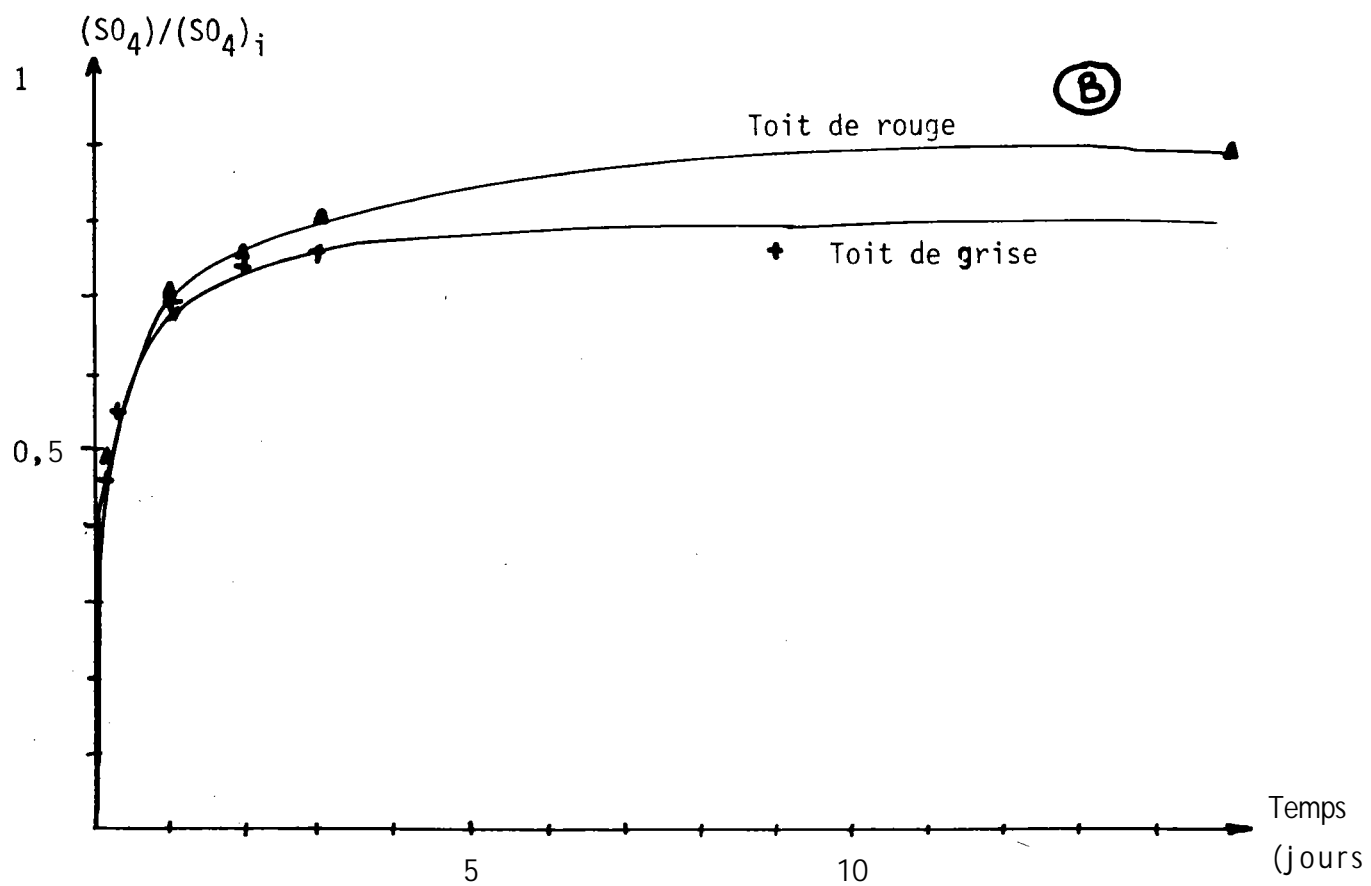
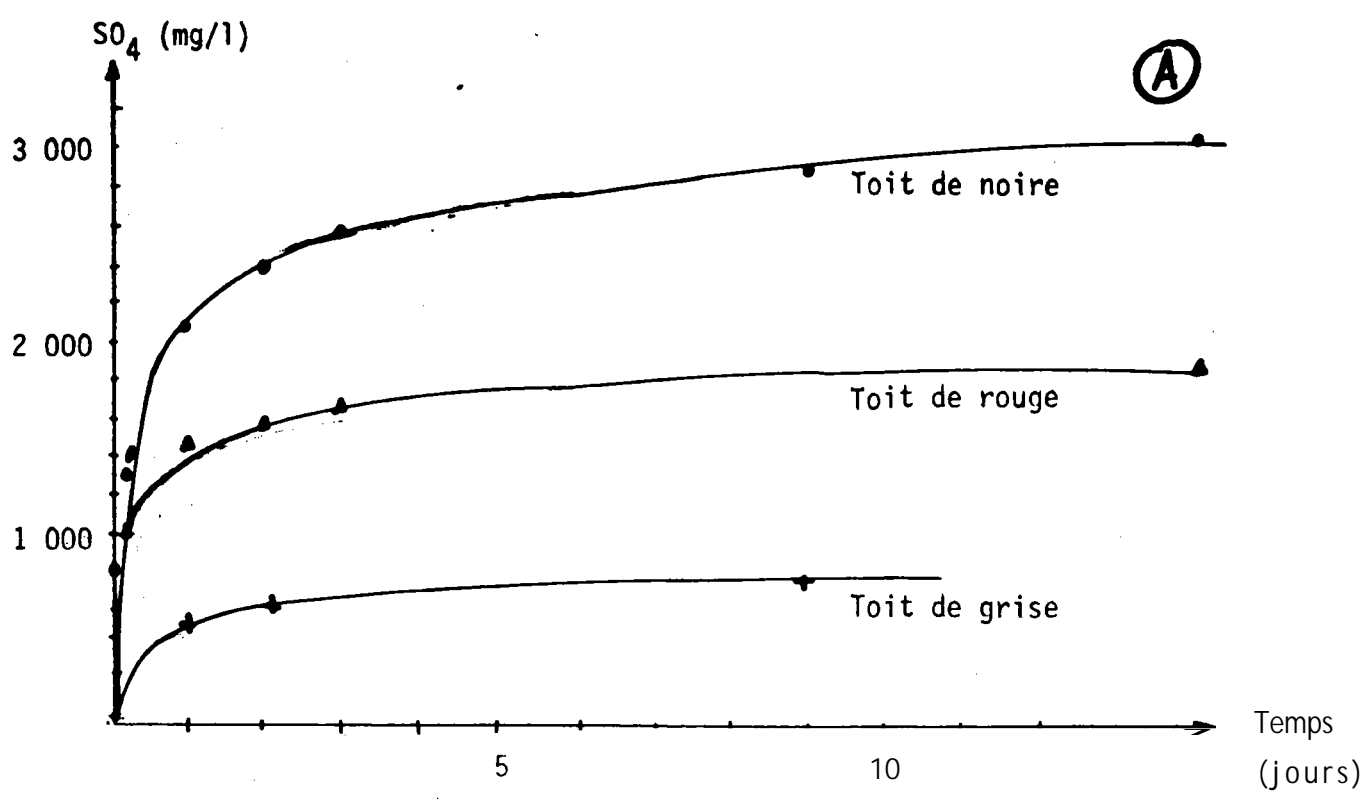


Fig. 7
Solubilisation des sulfates à partir de toits marneux précédemment exposés à l'air

C. Conclusions

Quel que soit le matériau immergé, l'extraction des ions sulfate tend vers une limite, qui est déterminée par la seule quantité d'ions sulfate initialement présents dans la roche. Il apparaît donc que :

- 1") Les ions sulfate solubilisés lors de l'immersion proviennent de la dissolution des composés sulfatés, formés avant le noyage de la roche par oxydation de la pyrite au cours de son exposition à l'air.
- 2") La néoformation de sulfates solubles est négligeable lorsqu'une roche pyriteuse est noyée : une faible hauteur d'eau suffit pour limiter fortement la diffusion de l'oxygène de l'air et ainsi interrompre la sulfatation de la roche.

4.1.2. Essais percolés

A. Mode opératoire

Au cours d'un essai, le même échantillon de roche concassée (20 kg) est successivement soumis à des phases de percolation ou d'abandon à l'air.

Lors de la percolation, le matériau n'est pas, comme pendant les essais noyés, immergé dans l'eau du Dogger ; la solution de lixiviation, prélevée à la base de la colonne, est recyclée par pompage au sommet du lit de roche, qu'elle traverse selon un débit moyen de 80 l/h. Cette solution est renouvelée en totalité (5 litres) au bout de 48 heures en moyenne. La percolation reprend ensuite avec la solution fraîche, soit immédiatement, soit après que la roche a été abandonnée à l'air pendant une durée variable.

Chaque essai est donc constitué par une alternance de phases de percolation, elles-mêmes constituées de plusieurs étapes, et de phases d'exposition à l'air.

B. Résultats et discussion

Examen d'une phase de percolation.

La figure 8 présente la cinétique d'extraction observée sur le toit de noir au cours des différentes étapes d'une même phase de percolation du matériau (sans abandon à l'air intermédiaire).

La solubilisation des ions sulfates sur la première courbe (A) présente, après une étape initiale relativement rapide, une décroissance de type parabolique, analogue à celle que l'on observe au cours des essais noyés ; contrairement à ces derniers cependant, la dissolution ne s'arrête pas après 24 heures, mais prend une vitesse sensiblement constante, que traduit la portion finale de la courbe cinétique, d'allure linéaire.

On observe par ailleurs que, lorsque le nombre d'étapes de percolation augmente, la courbe tend à s'aplatir : l'étape E est presque une droite passant par l'origine.

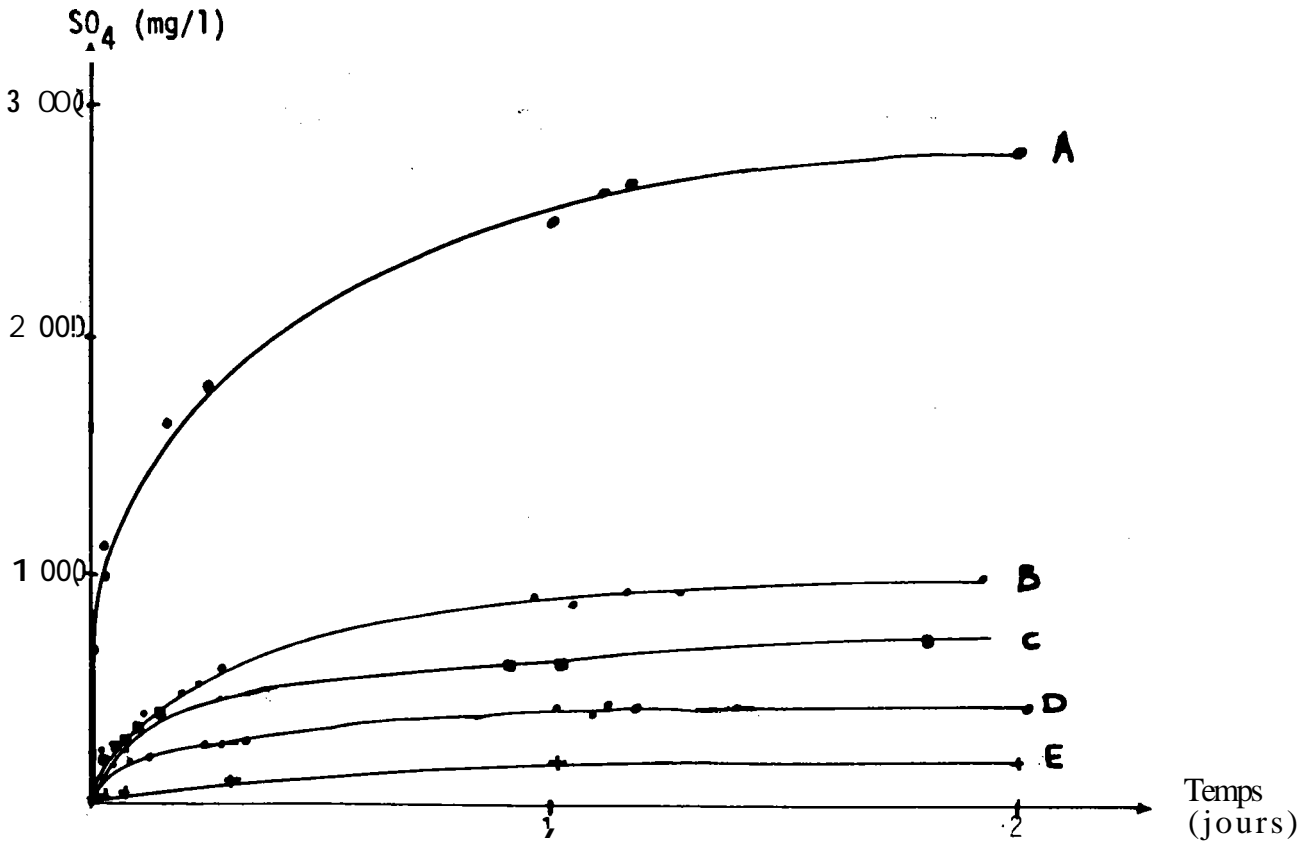


Fig. 8

Toit de noire : étapes de la première phase de percolation

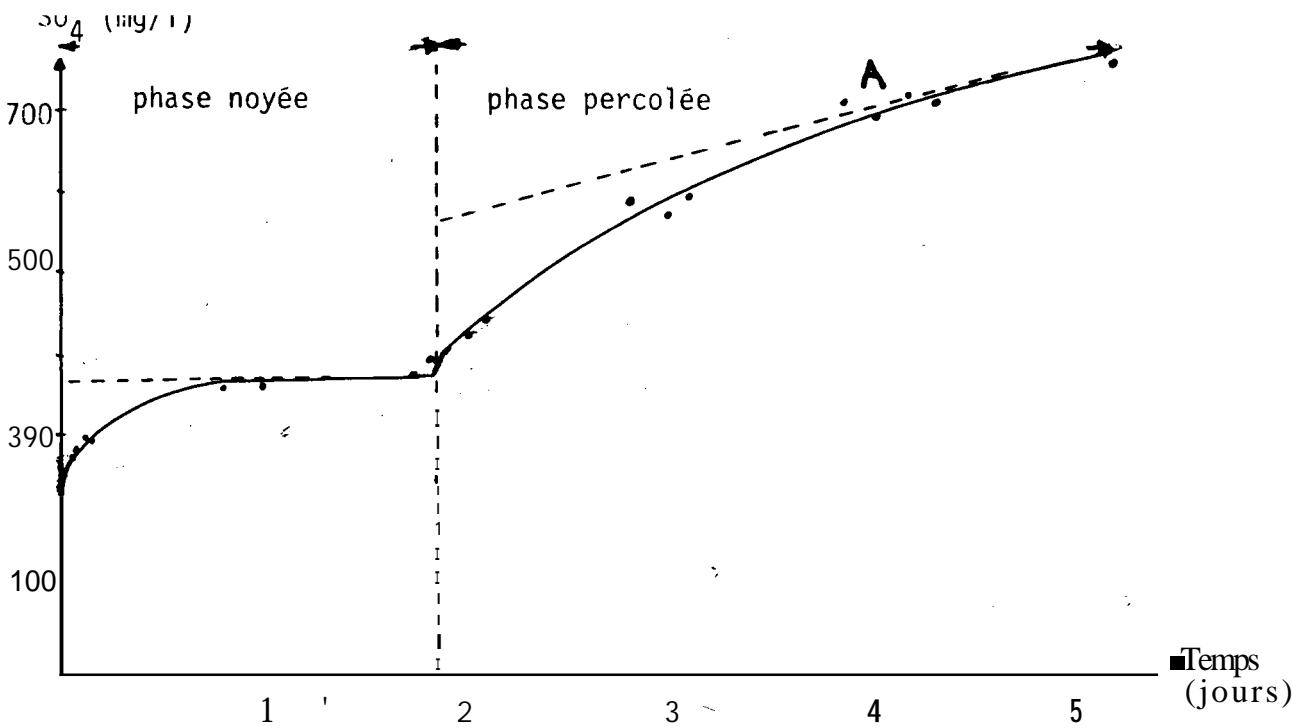


Fig. 9

Toit de rouge : essais sur colonnes en régime noyé, puis aéré percolé

En vue d'interpréter ces résultats, il faut remarquer au préalable que pendant ces essais, que ce soit durant les étapes d'abandon à l'air ou au cours des phases de percolation, l'échantillon de roche demeure en permanence exposé à l'air humide. De ce fait, la solution percolante dissout, non seulement les sulfates formés au cours de l'étape d'exposition à l'air précédant la phase de percolation, mais également ceux qui se développent pendant la phase de lixiviation elle-même.

La sulfatation de la roche au cours même de l'essai de percolation est démontrée par l'expérience suivante, effectuée sur le toit de la couche rouge (fig. 9). Dans la première phase de l'essai, la colonne de matériau a été totalement noyée, et la courbe cinétique de dissolution atteint en 24 heures le palier horizontal final, traduisant l'arrêt de la solubilisation. Lorsque, après 2 jours, la lixiviation du matériau est ensuite effectuée par percolation, en régime aéré, on observe que la dissolution des sulfates reprend selon la loi cinétique caractéristique des essais de percolation.

On peut donc attribuer la phase initiale de la courbe A (fig. 8), comme celle des essais noyés, à la solubilisation des sulfates formés à l'air, avant l'essai de percolation ; la progressivité de cette dissolution reflète la lenteur de la pénétration de la solution dans la roche et de la diffusion des produits solubilisés dans la solution percolante. Les phases initiales des étapes B, C, D (fig. 8) ne semblent pas devoir traduire une reprise de la dissolution : elles résultent du passage dans la solution percolante de la solution chargée, imprégnant la roche à la fin de l'étape précédente.

Par contre, la partie linéaire de ces courbes traduit la sulfatation de la roche par l'oxygène de l'air pendant l'essai de percolation. Ainsi, la lixiviation par percolation d'un échantillon de roche (marnes mi-cacées) n'ayant pas été préalablement exposé à l'air présente une solubilisation qui, dès le début de l'essai, s'effectue selon la cinétique lente et constante (fig. 10, courbe A), qui n'est observable qu'après plusieurs heures de percolation sur le même matériau altéré à l'air, en mine ou en laboratoire (fig. 10, courbe B).

Sulfatation de la roche.

Les essais de percolation permettent donc d'accéder directement à la cinétique de sulfatation de la roche exposée à l'air humide. Pour ce

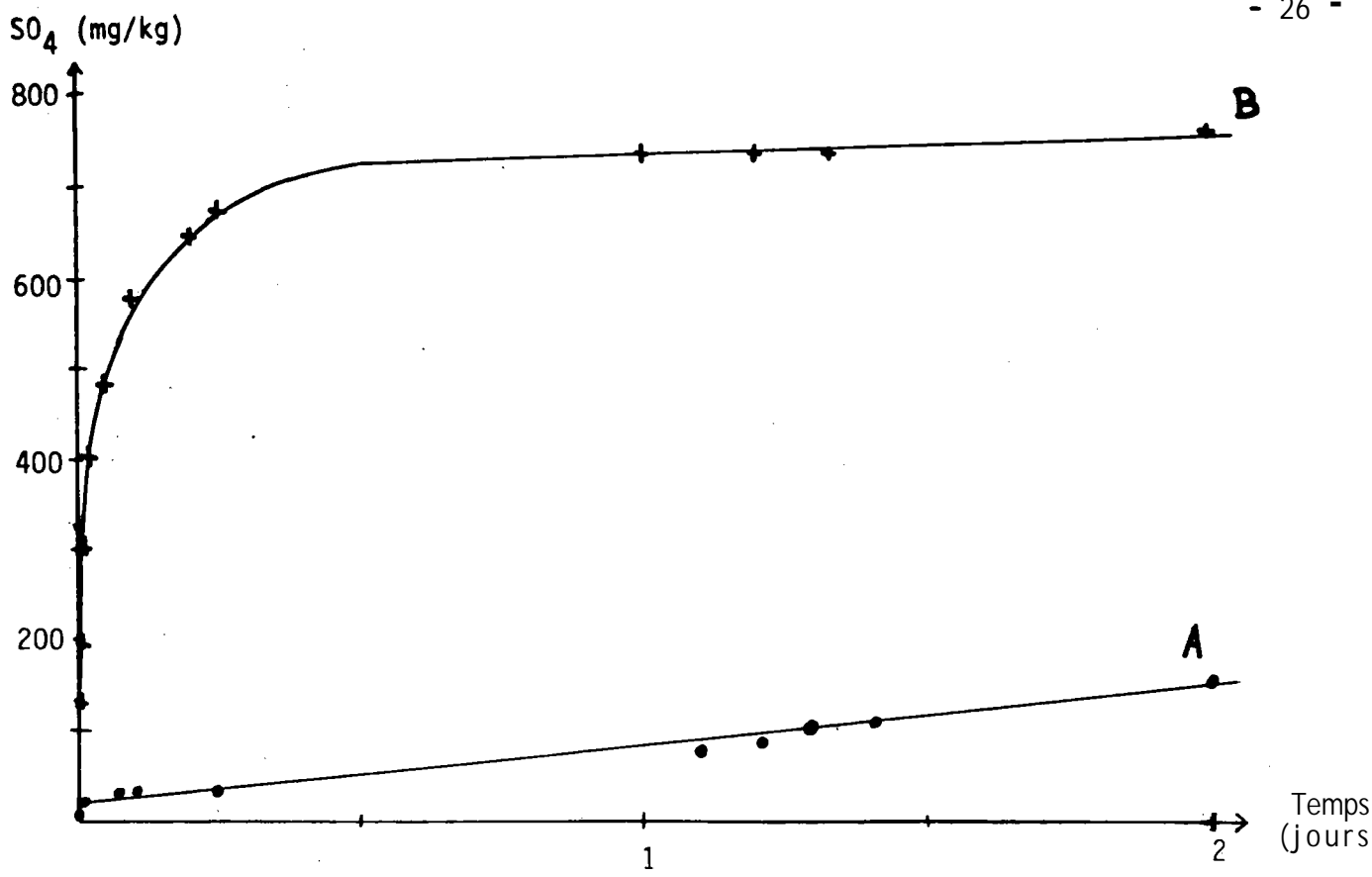
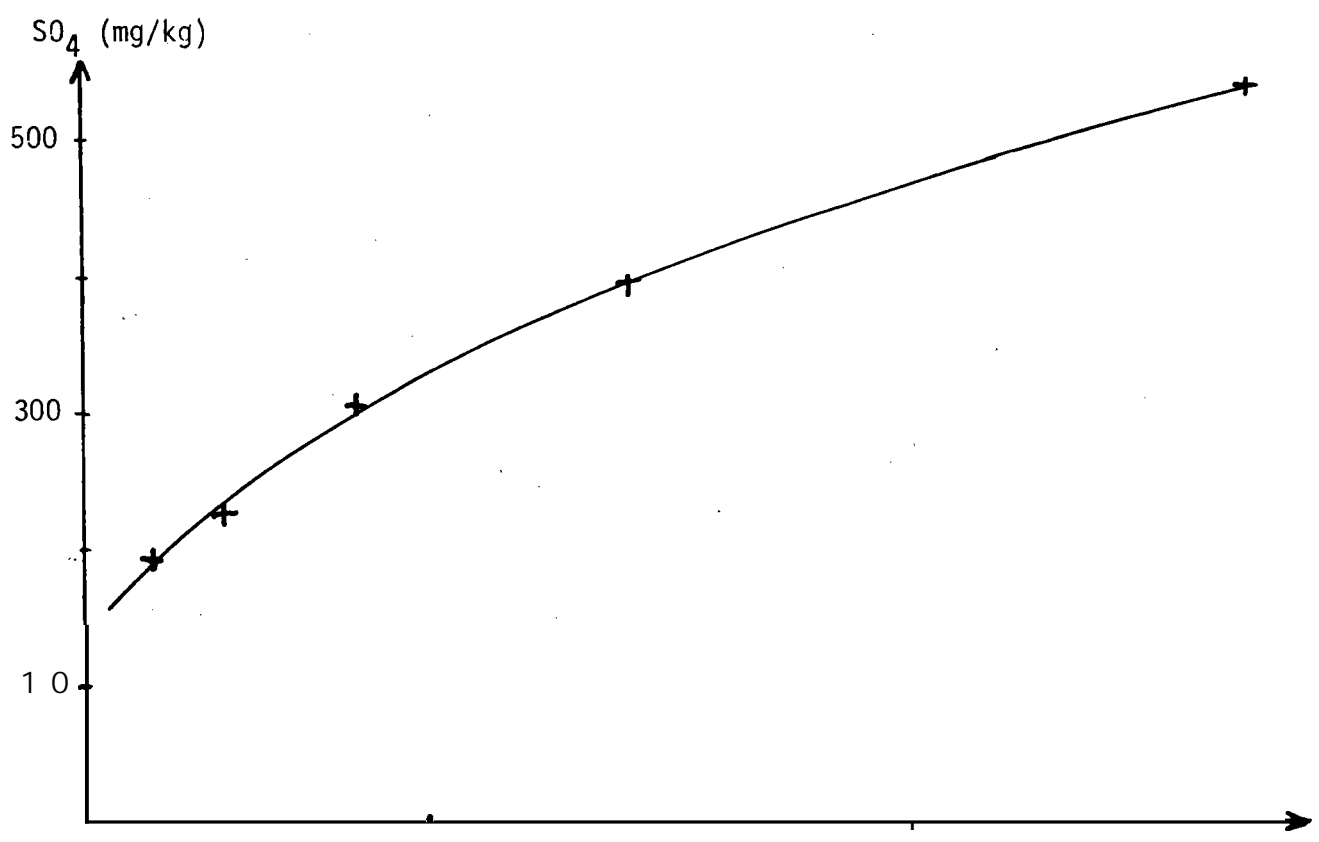


Fig. 10

Yarnes micacées : percolation de roches fraîches (A,) et altérées (B) (§ 4.1.2)

Nota - Le palier de la courbe B est dû à la saturation en SO_4Ca de la solution.



faire, les rendements de solubilisation des ions sulfates (mg/kg de roche ou pourcentage par rapport au soufre total initial) au cours des différentes étapes d'un même essai de percolation sont reportés graphiquement, non pas séparément comme précédemment (fig. 8), mais en valeur cumulée en fonction de la durée totale de l'essai.

Les courbes cinétiques globales ainsi obtenues (fig. 11 A à 14 A en annexe) montrent que, au cours d'une même phase de percolation, la solubilisation des ions sulfates au cours des différentes étapes présente une décroissance régulière pour atteindre une vitesse sensiblement constante à l'échelle de quelques jours.

La sulfatation de la roche, pendant son exposition à l'air, est à nouveau démontrée par l'observation suivante : après une première phase de percolation (courbe 1), suivie par l'abandon de la roche à l'air pendant quelques semaines, la courbe de solubilisation au cours de la deuxième percolation (courbe 2) présente une vitesse de solubilisation initiale plus importante que celle qu'elle avait à la fin de la percolation précédente. Cette "reprise de la dissolution traduit la formation de sulfates solubles dans la roche exposée à l'air.

Le report sur un diagramme log - log (fig. 11 B à 14 B en annexe) des extractions cumulées (mg/kg ou % de S total) en fonction du temps total de l'essai (incluant les phases de sulfatation à l'air) permet de tracer une courbe régulière rejoignant les phases de percolation successives. Ceci confirme donc que la sulfatation de la roche se poursuit régulièrement, que ce soit à l'air ou pendant la percolation.

La même courbe globale est obtenue en reportant la quantité de sulfate soluble dans différents échantillons d'une même roche (marnes micacées) en fonction de leur temps d'altération à l'air (fig. 15 page précédente).

Par ailleurs, conformément à l'allure de cette courbe globale, la cinétique de la sulfatation de la roche décroît avec le temps. Cette évolution suit approximativement une loi de décroissance logarithmique (le soufre étant rapporté au soufre total initialement contenu dans la roche) (fig. 16 en annexe). Ceci signifie que, conformément à l'hypothèse qui fonde cette loi cinétique (annexe), la vitesse de sulfatation est déterminée par le seul épuisement du soufre de la roche avec la progression de la réaction. Il n'existe donc pas une quantité finie de sulfate mobilisable

dans la roche : la minéralisation de l'eau de percolation ne peut s'interrompre qu'avec la solubilisation de la totalité de la pyrite contenue dans l'échantillon. .

4.1.3. Conclusion

Si le conditionnement de l'échantillon concassé en colonne représente assez bien les conditions de lixiviation des roches effondrées en mine, ce mode opératoire présente cependant quelques inconvénients du point de vue de l'étude des mécanismes de mobilisation du soufre. Au cours d'un essai en effet, la solubilisation des ions sulfates peut évoluer sous l'effet de phénomènes secondaires, indépendant de la réaction elle-même. On peut craindre par exemple que le ralentissement de la vitesse de solubilisation ne traduise une saturation de la solution, ou l'épuisement en soufre de l'échantillon de roche. Si, par la mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates, il est possible d'éviter ces causes d'erreur, on ne peut pas s'affranchir de la dégradation de la tenue mécanique de l'échantillon avec la progression des essais.

Les marnes micacées, qui se présentent en mine sous l'aspect d'une roche homogène et compacte, sont particulièrement sensibles à l'immersion : en raison de leur litage microscopique, elles se délitent en cours d'essai pour se transformer en quelques jours en une boue pouvant empêcher l'écoulement d'eau dans la colonne. Les autres marnes ont une meilleure tenue mécanique et même le toit de la couche rouge, qui est une roche hétérogène à passées calcaires, ne produit que quelques particules fines en cours d'essai.

Cette aléatorisation des échantillons, d'une part interdit le contrôle des conditions hydrodynamiques dans la colonne (cheminements préférentiels ...), et d'autre part est susceptible de provoquer une variation de la surface lixiviée au cours d'un même essai. C'est pourquoi les échantillons de roches ont été conditionnés dans une deuxième phase des travaux sous forme de carottes.

4.2. Essais sur carottes

4.2.1. Mode opératoire

Les carottes d'échantillons (diamètre = 6 cm ; hauteur = 8 cm) sont enrobées de matière plastique, rigide et transparente, pour, d'une part, limiter la déformation de l'échantillon au cours d'un essai et, d'autre part, observer la progression éventuelle du front d'altération dans la roche. Une seule face circulaire de l'échantillon, de surface géométrique sensiblement constante avec la progression de l'essai (30 cm^2) est exposée alternativement à l'air (durée : 1, 4, 8 ou 16 semaines) et à la solution de lixiviation (immersion dans 1 l d'eau distillée, thermostatée à 30°C , pendant 2 jours).

Ces essais, constitués par une alternance de régimes noyés et aérés, simulent donc le traitement subi par les roches des réservoirs souterrains.

4.2.2. Résultats et discussion

Afin de comparer les résultats des différents essais effectués sur une même roche, les rendements de solubilisation en SO_4 (mg/m^2) sont normés, en raison de l'hétérogénéité des échantillons, par rapport à la première extraction $(\text{SO}_4)_1$; les figures 17 et 18 (et 19 à 22 en annexe) présentent ces résultats en fonction du temps total d'exposition de la roche à l'air.

Influence de la durée d'exposition à l'air

On observe que, quelle que soit la roche, la quantité de sulfate soluble formé au bout d'une semaine est sensiblement équivalente à celle qui est produite sur d'autres échantillons de la même roche, en 4, 8 et 16 semaines. Il apparaît donc que l'oxydation d'un échantillon de roche compact à l'air :

1") débouche sur une quantité de sulfate, limitée et identique, quelle que soit la durée d'exposition à l'air, lors de chaque altération.

2") s'effectue rapidement, en moins d'une semaine.

La comparaison de ces résultats, établis sur des échantillons de roche dont la cohésion est assurée par leur enrobage plastique, à la croissance du taux de sulfatation avec la durée d'exposition à l'air d'échantillons concassés (fig. 15), montre que la tenue mécanique de la roche influence

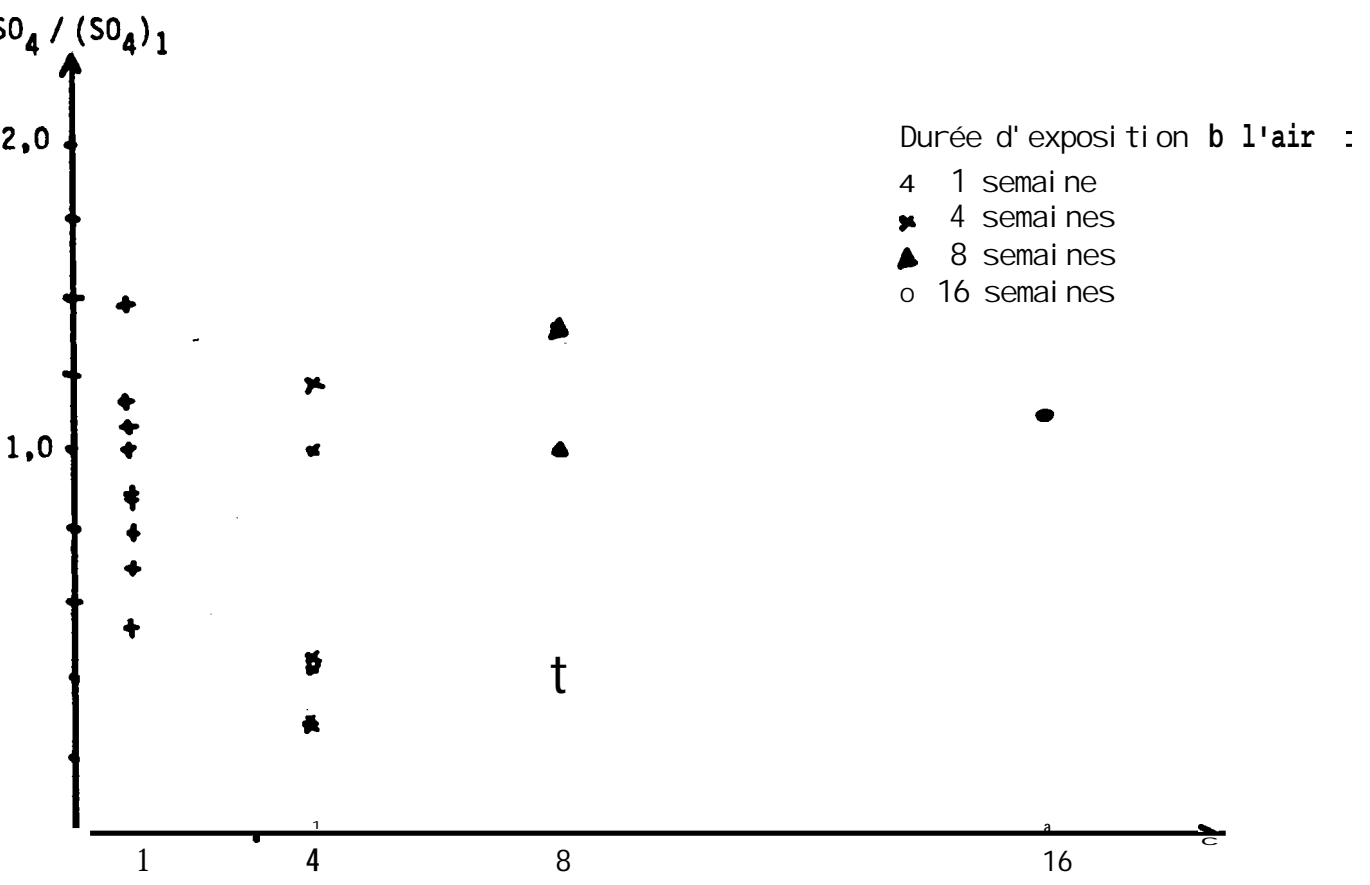


Fig. 17 - Marnes micacées : essais sur carottes.
Influence de la durée d'exposition à l'air

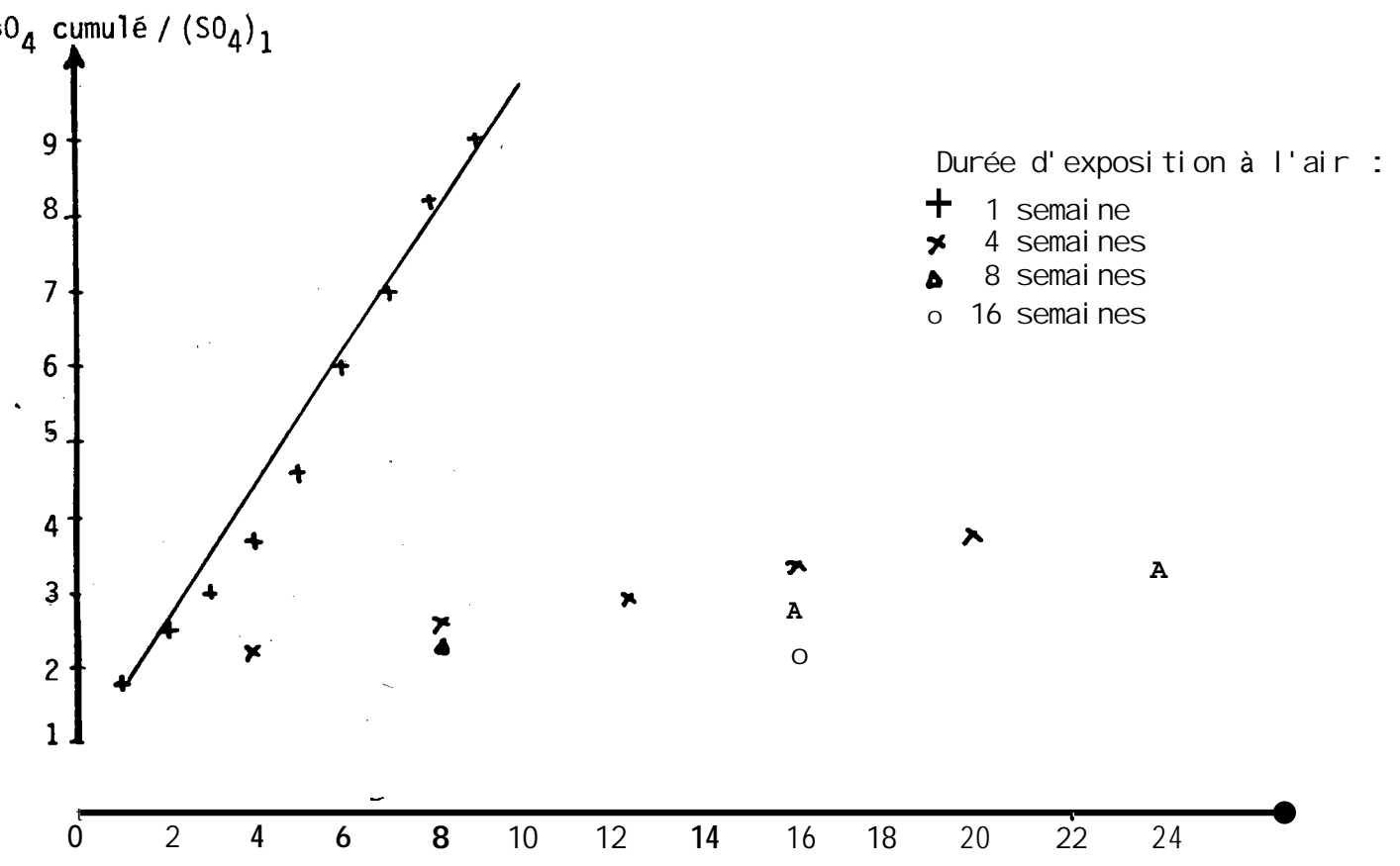


Fig. 18 - Marnes micacées : essais sur carottes.
Influence du cycle noyage - dénoyage

l'oxydation de la roche. On peut raisonnablement admettre que le développement de sulfates à l'intérieur du matériau, réaction qui s'accompagne d'une augmentation de volume, provoque l'ouverture de la texture rocheuse et favorise ainsi la sulfatation et la lixiviation des particules pyriteuses internes.

Influence de l'alternance noyage - dénoyage

Pour un même essai, c'est-à-dire pour une même durée d'exposition à l'air, les extractions cumulées en sulfate s'alignent selon une droite : la quantité de sulfate soluble formé au cours des phases d'exposition à l'air successives est identique, et cela quel que soient les quantités de sulfate extraites précédemment.

Il apparaît ainsi, compte tenu des résultats précédents, que :

- 1") La solubilisation des sulfates lors de l'immersion redonne à la roche sa réactivité à l'air initiale.
- 2") La sulfatation d'une roche compacte paraît devoir s'effectuer "indéfiniment".

4.2.3. Conclusion

Le soufre d'une roche est donc mobilisable en totalité ; lors de chaque exposition à l'air, l'oxydation s'effectue rapidement et porte sur une quantité limitée de pyrite.

4.3. Conclusion aux études de réactivité

La pyrite des marnes n'est pas oxydée en composés sulfatés solubles lors de l'immersion des roches, mais au cours de leur exposition à l'air humide.

Au cours d'une phase d'altération météorique, la sulfatation des roches s'effectue rapidement et produit une quantité fine de sels solubles. Le tableau 9 permet de comparer l'aptitude à la sulfatation (SO_4 produit, en mg/m^2 , au cours d'une exposition à l'air) ou, ce qui revient au même, le pouvoir sulfatant pour les eaux des différents horizons marneux. Il apparaît que ce paramètre n'est pas corrélé à la teneur en soufre total (S_T) ; il augmente avec l'hétérogénéité de texture et la fragilité de la roche, c'est-à-dire avec la surface réactionnelle interne du matériau.

Horizons marneux	Echantillon		S_T (%)	soq (mg/m^2)
	Texture macroscopique	Tenue mécanique		
Toit de noir	homogène	bonne	0,68	1,6
Toit de gris	homogène	bonne	0,50	1,6
Toit de rouge	homogène	bonne	0,33	1,8
	hétérogène	bonne		5Y5
Marnes micacées		mauvaise	0,49	2Y7

Tableau 9 - Aptitude à la sulfatation des différents marneux

Par ailleurs, comme la quantité de sulfate produit à chaque phase d'altération météorique est renouvelée, il n'est pas possible d'épuiser le soufre extractible en imposant aux roches des réservoirs souterrains un nombre réduit de cycles noyage - dénoyage.

C'est pourquoi, afin d'éviter la minéralisation des eaux stockées, il a été envisagé d'intervenir directement sur la réaction d'oxydation de la pyrite par un traitement approprié des roches des réservoirs.

5. PASSIVATION DE LA PYRITE

5.1. Principe et choix du réactif

Conformément aux mécanismes précédents, on évitera la minéralisation des eaux si l'on parvient à empêcher l'oxydation météorique de la pyrite. Il faut donc passiver la surface du minéral en la recouvrant d'un composé protecteur interdisant son contact avec l'air humide. On peut envisager de "traiter" la pyrite des roches à l'occasion de leur immersion, en injectant dans l'eau du réservoir un sel soluble formant à la surface des sulfures un précipité passivant. Cet adjuvant doit donc :

- être soluble dans les eaux de mines (pH = 8).
- réagir spécifiquement à la surface de la pyrite pour y former un composé insoluble et couvrant.

Cet adjuvant doit en outre répondre à un certain nombre d'impératifs économiques et techniques ; il doit être :

- un produit industriel bon marché,
- facile à mettre en œuvre,
- actif à faible teneur,
- non toxique.

Pour fixer ce composé à la surface de la pyrite on peut mettre à profit l'oxydation du sulfure, réaction qui s'accompagne de la libération de fer. Il s'agit donc de rechercher les anions qui, tout en satisfaisant aux impératifs précédents, forment un composé insoluble avec le fer.

Parmi ceux-ci, les ions phosphates, dont les sels sodiques sont solubles, présentent a priori des propriétés favorables dans le contexte chimique des eaux de mine. En effet, des travaux antérieurs (PAHO HSU, 1971) montrent que les ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} favorisent la précipitation des phosphates hydroxydes de fer dans la gamme de pH compris entre 3 et 8.

5.2. Vérification expérimentale

Deux types de mesures ont été mis en oeuvre pour établir l'influence des ions PO_4^{3-} sur la sulfatation de la pyrite.

A. Méthodes électrochimiques

Le suivi du potentiel de repos et le tracé des courbes de polarisation de la pyrite, conditionnée sous forme d'électrodes massives, dans différentes conditions électrolytiques (eau distillée ou de la nappe du Dogger; $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 - 3 - 5 \text{ mg/l}$), montrent que l'adjonction d'ions phosphates ne modifie pas de façon sensible l'oxydabilité du sulfure en solution aérée (fig. 23).

B. Lixiviation de carottes

Les essais de lixiviation confirment ce résultat. Des carottes de marnes "prétraitées" par immersion dans une solution phosphatée et exposées à l'air pendant un mois présentent un pouvoir minéralisateur analogue à ^{ce lixiv.} l'échantillon n'ayant pas subi de traitement préalable (tableau n° 10).

Couche	$(\text{SO}_4) / (\text{SO}_4)_1$	
	Echantillon non traité- au PO_4^{3-}	Echantillon prétraité au PO_4^{3-}
Toit de rouge	0,71	0,95
Marnes mi cacées	0,59	2,84

Tableau n° 10 - Lixiviation de carottes non traitées et prétraitées, après 4 semaines

5.3. Conclusion

Les mesures précédentes, limitées à un cas qui paraissait favorable a priori, semblent donc montrer que la coprécipitation du fer hydroxylé avec les ions phosphates ne débouche pas sur la formation d'un composé suffisamment couvrant pour inhiber la sulfatation météorique de la pyrite.

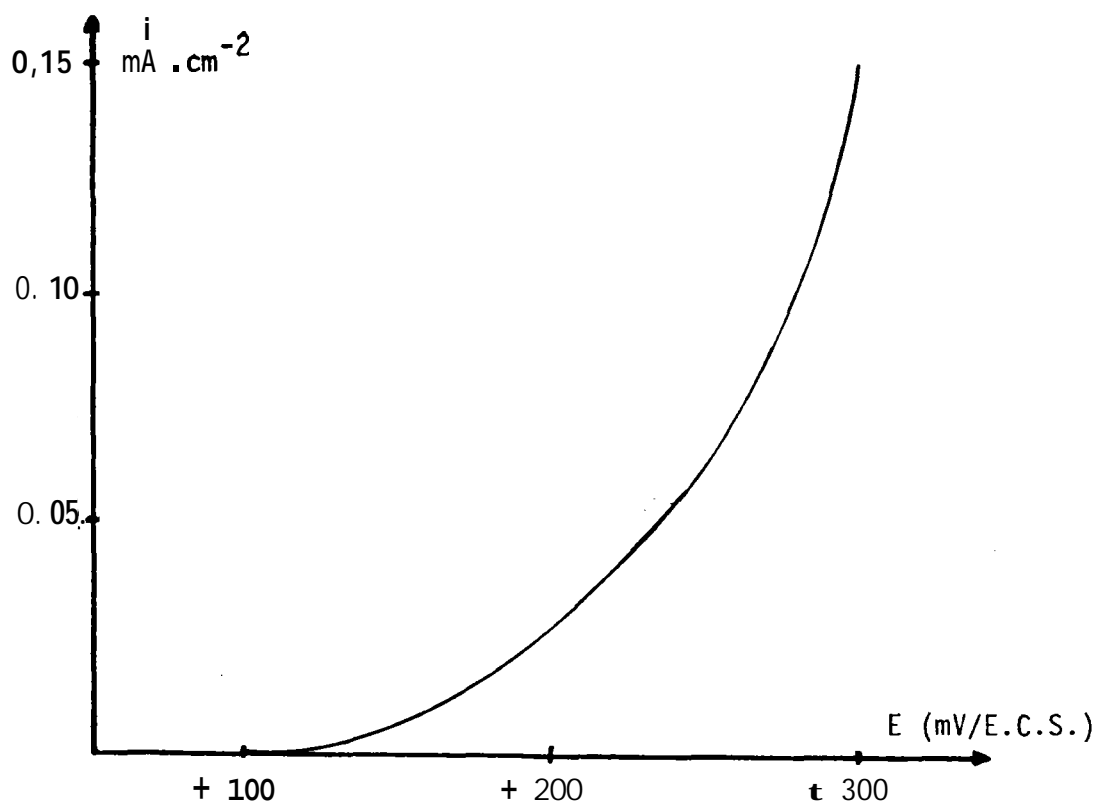


Fig. 23 - Courbe élémentaire de polarisation anodique de la pyrite dans l'eau du Dogger, en présence ou en l'absence d'ions PO_4^-

6. ' CONCLUSION-GENERALE

6.1. Mécanisme réactionnel

A la lumière des résultats précédents, on peut rendre compte des observations effectuées en mines (chapitre 2), et notamment de l'évolution de la teneur en sulfates en fonction du niveau d'eau dans les réservoirs souterrains, à l'aide du mécanisme suivant:

- 1") Les ions sulfates présents dans les eaux de mines ne proviennent pas d'une attaque directe de la pyrite par l'oxygène dissous dans l'eau d'un réservoir. Ces anions résultent de la solubilisation de sels sulfatés solubles qui se forment par oxydation à l'air humide de la pyrite contenue dans les niveaux marneux. En raison de la grande réactivité de la pyrite, ces composés se développent rapidement en présence de l'oxygène de l'air.
- 2") Ces composés solubles, préexistant à l'envoyage du réservoir, se dissolvent rapidement lorsqu'ils sont mis au contact de l'eau. C'est pourquoi l'envoyage ou une remontée du niveau d'eau d'un réservoir s'accompagnent toujours d'un accroissement de la minéralisation de l'eau.
- 3") Le noyage des roches pyriteuses, limitant fortement la diffusion de l'oxygène nécessaire à l'oxydation des sulfures interrompt la réaction d'oxydation des sulfures : la teneur des eaux en sulfates n'augmente pas après envoyage à un niveau constant.
- 4") Lorsque l'eau d'un réservoir conserve un niveau constant, sa dilution continue par les apports d'eaux faiblement minéralisées de la nappe du Dogger provoque une baisse de la teneur en sulfate.

6.2. Application

Pour limiter, sinon éviter, la minéralisation des eaux, deux procédés visant à contrôler le pouvoir sulfatant d'un réservoir ont été testés expérimentalement :

1") Epuiser le soufre des roches par un nombre réduit de cycles noyage-dénoyage des réservoirs. Ceci supposait qu'une fraction seulement du soufre total était oxydable et rapidement lessivée.

Les caractéristiques de la réaction de sulfatation des roches (rapide, limitée, mais répétitive) excluent ce mode de traitement des réservoirs.

2") Inhiber l'oxydation de la pyrite en la passivant. La mise en oeuvre des anions phosphatés, pour développer à la surface du sulfure un composé protecteur, s'est soldée par un échec.

Il apparaît donc difficile de contrôler les conditions de genèse des ions sulfatés.

Par contre, les mesures in situ mettent en évidence que, lorsque l'eau d'un réservoir est maintenue à un niveau constant, la production de sulfate est stoppée. De plus, en présence d'un apport (naturel) d'eaux peu sulfatées la qualité s'améliore par dilution progressive. Il ne semble donc possible d'obtenir des eaux de qualité acceptable que par une gestion appropriée des eaux stockées dans les réservoirs et, le cas échéant, lorsque c'est possible, des eaux d'apport disponibles. Il convient de maintenir ces réservoirs à niveau constant le plus longtemps possible.

BIBLIOGRAPHIE

- ARNOLD M. (1978) - "Cristallogénèse et géochimie isotopique de la pyrite. Apport à la métallogénèse des amas sulfures associés à un volcanisme sous-marin".
Thèse d'état, Nancy, Sciences-Géologie.
- BUBENICEK L. (1961) - "Recherches sur la constitution et la répartition des minerais de fer dans l'Aalénien de Lorraine".
Thèse ingénieur-docteur, Nancy, Sciences de la Terre, t. VI 11 (1961), n° 1-2, pages 5 à 204.
- BUBENICEK L. (1970) - "Géologie des gisements de fer de Lorraine".
Thèse d'état.
- CORDIER J.P. (1971) - "Etude géochimique des eaux d'exhaure".
Rapport IRSID, Inédit.
- DEMASSIEUX L. (1978) - "Composition isotopique des sulfates des eaux stockées dans les mines de fer de Lorraine".
(AFBRM - ENSG).
- DESCAVES J.P. (1977) - "Compte-rendu de la réunion hydrogéologie des calcaires ferrifères tenue à l'IRSID le 9/12/76".
Inédit.
- HERVE D. (1978) - "Origine de l'accroissement de la teneur en sulfates des eaux stockées dans les mines de fer de Lorraine".
(AFBRI, ENSG).
- LENIER M. (1973) - "Exhaure des mines de fer du bassin lorrain".
(BRGM) (73 SGN 320 NES).
- PILOT J. (1973) - "Les isotopes en géologie. Méthodes et applications".
Paris, 1974, Doyn Ed.
- RAMON S. (1976) - "Salinité du réservoir d'Angevillers".
(AFBRM). Inédit.
- PAHO HSU (1971) - "Complementary role of iron (III) sulfate and calcium in precipitation of phosphate from solution".
Paper of the J. Ser., New Jersey Agr. Exp. Stat.

ANNEXE

Loi logarithmique

La formalisation de la vitesse de dissolution des ions SO_4^- , $d(\text{SO}_4)/dt$, selon la loi logarithmique se fonde sur l'hypothèse suivante : cette vitesse est proportionnelle à la quantité de SO_4 restante $(\text{SO}_4)_r$ (le soufre sulfure étant compté comme anion sulfate potentiel) :

$$\frac{d(\text{SO}_4)}{dt} = -K (\text{SO}_4)_r$$

avec $(\text{SO}_4)_r = (\text{SO}_4)_i - (\text{SO}_4)_d$

où $(\text{SO}_4)_i$ et $(\text{SO}_4)_d$ sont respectivement la quantité de sulfate initiale et disçoute.

K étant la constante de vitesse caractéristique de la réaction.

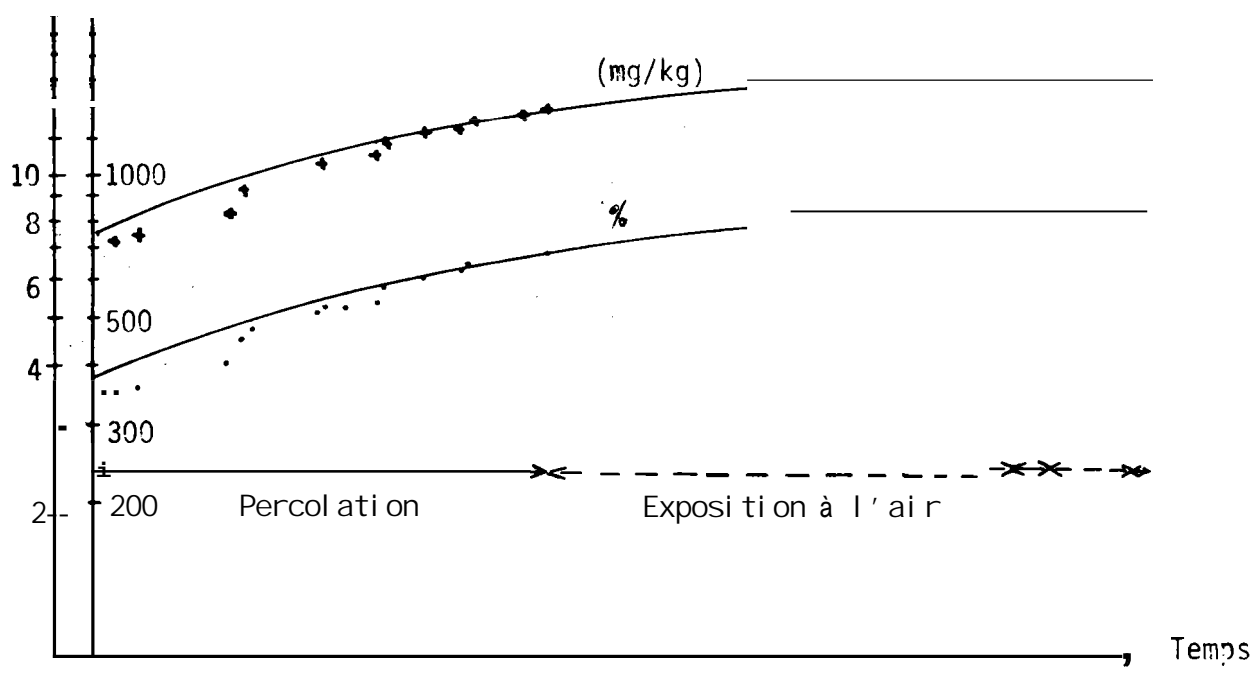
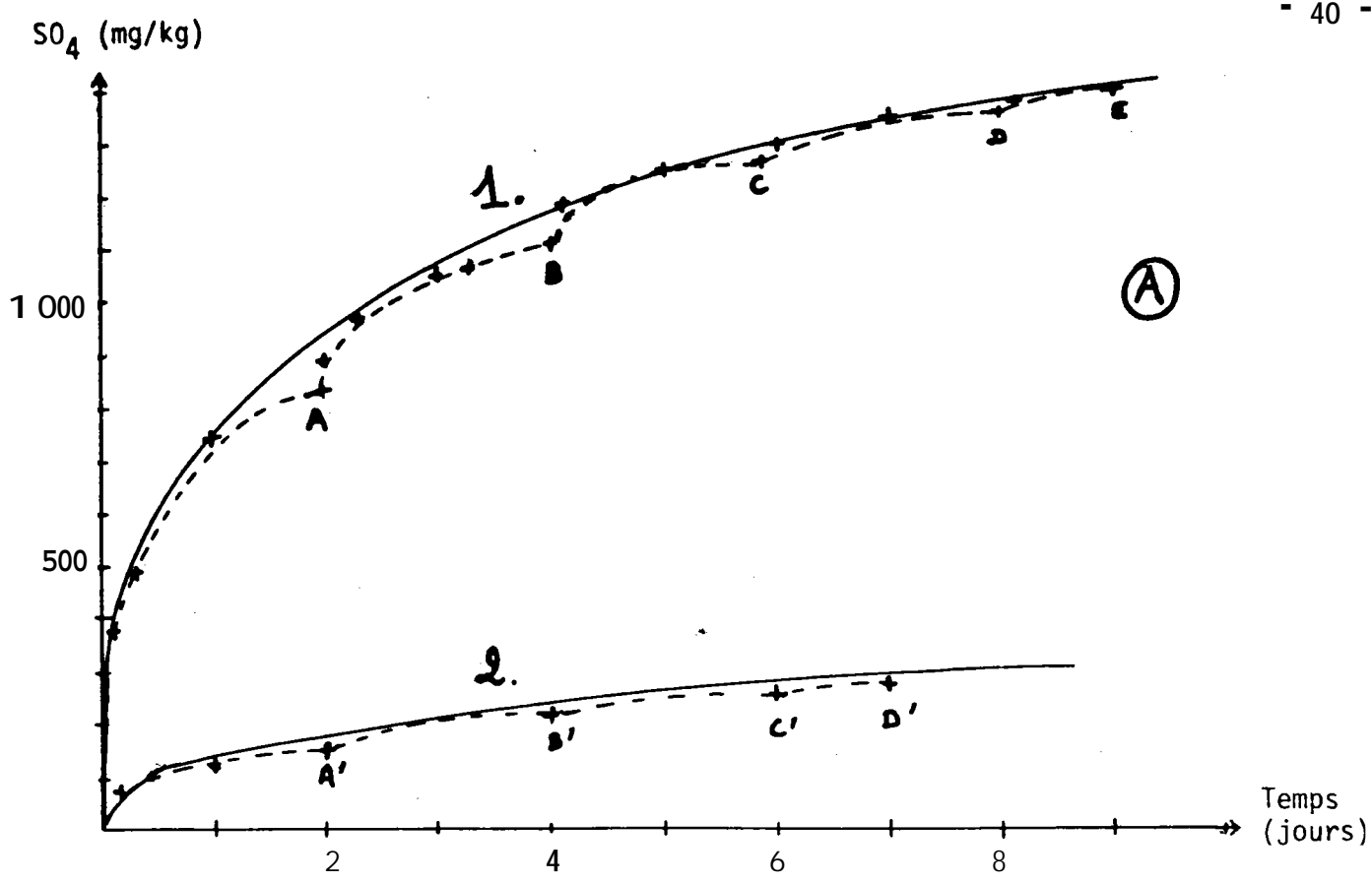
Comme $\frac{d(\text{SO}_4)}{(\text{SO}_4)_r} = -K dt$

il vient par intégration : $\log (\text{SO}_4)_r = -Kt + C$

avec $C = \log (\text{SO}_4)_i$, au temps $t = 0$

et $\log \left[1 - \frac{(\text{SO}_4)_d}{(\text{SO}_4)_i} \right] = -Kt$

L'hypothèse de départ est donc vérifiée si l'on obtient une droite en reportant en fonction du temps : $\log \left[1 - \frac{(\text{SO}_4)_d}{(\text{SO}_4)_i} \right]$.



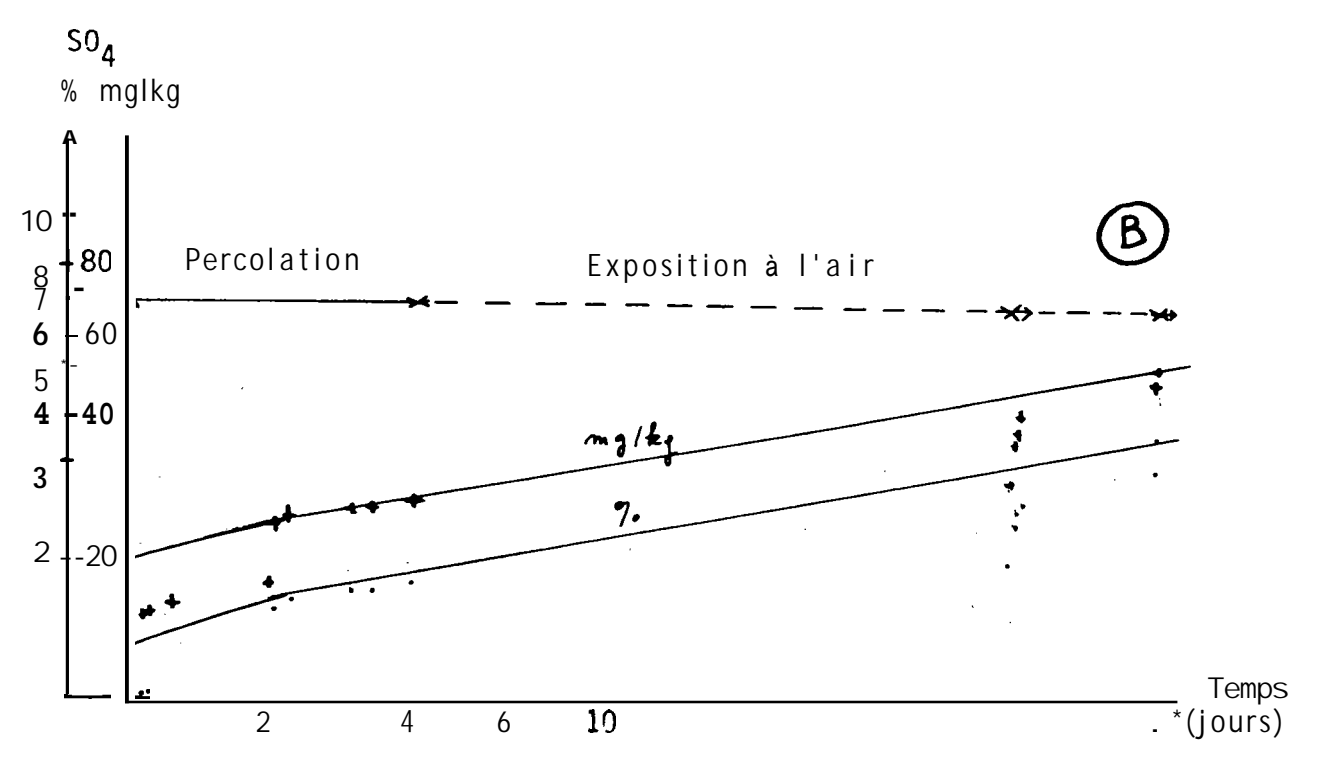
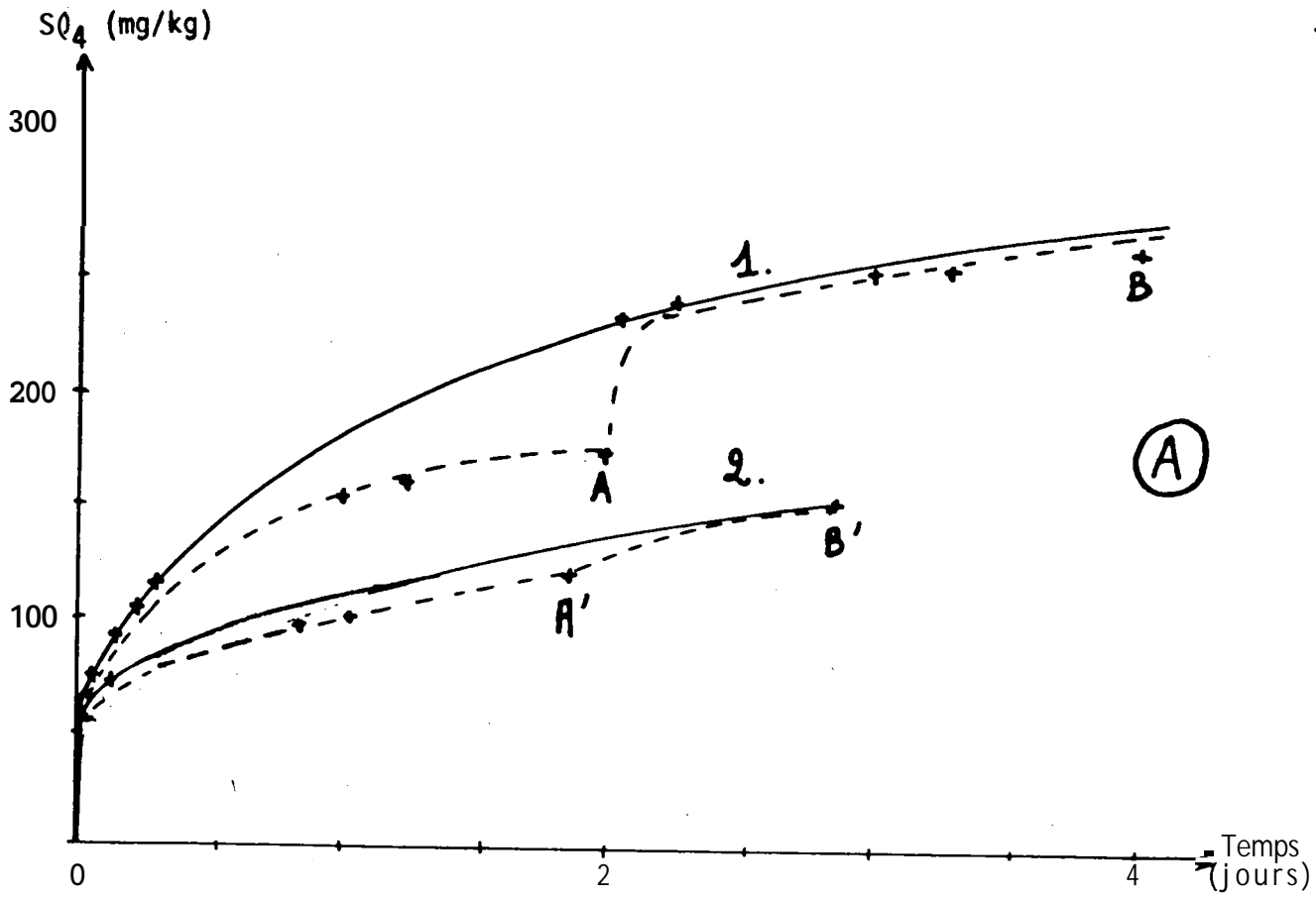
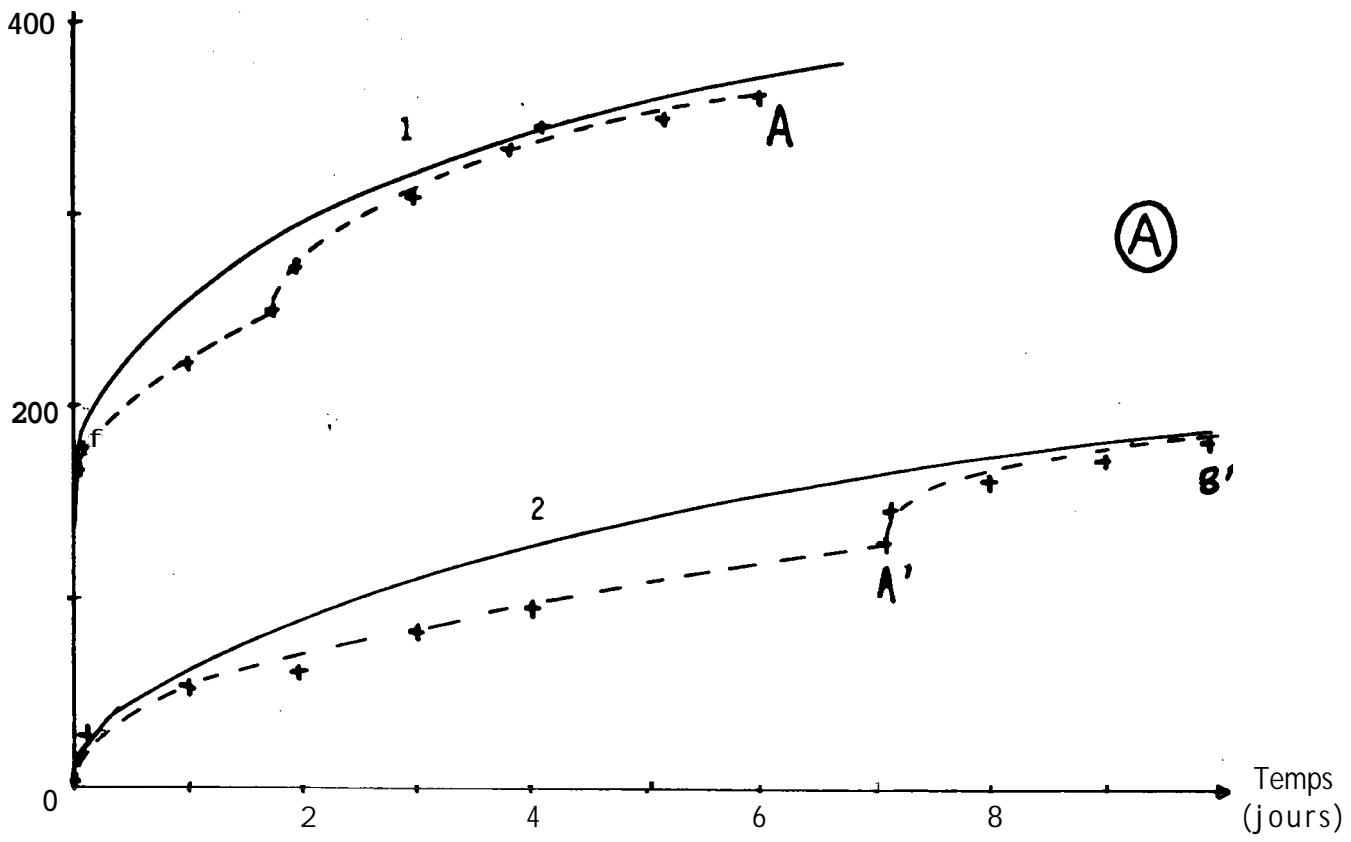


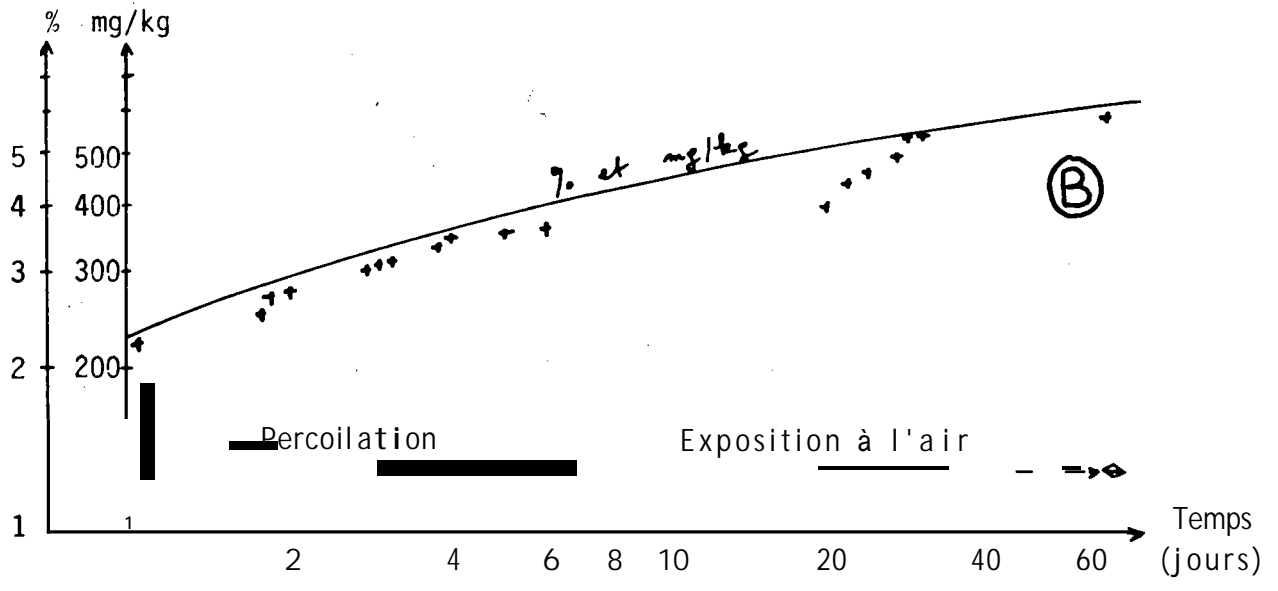
Fig. 12
Toit de grise : essais de percolation

SO₄ (mg/kg)



(A)

SO₄



(B)

Fig. 13
Toit de rouge : essais de percolation

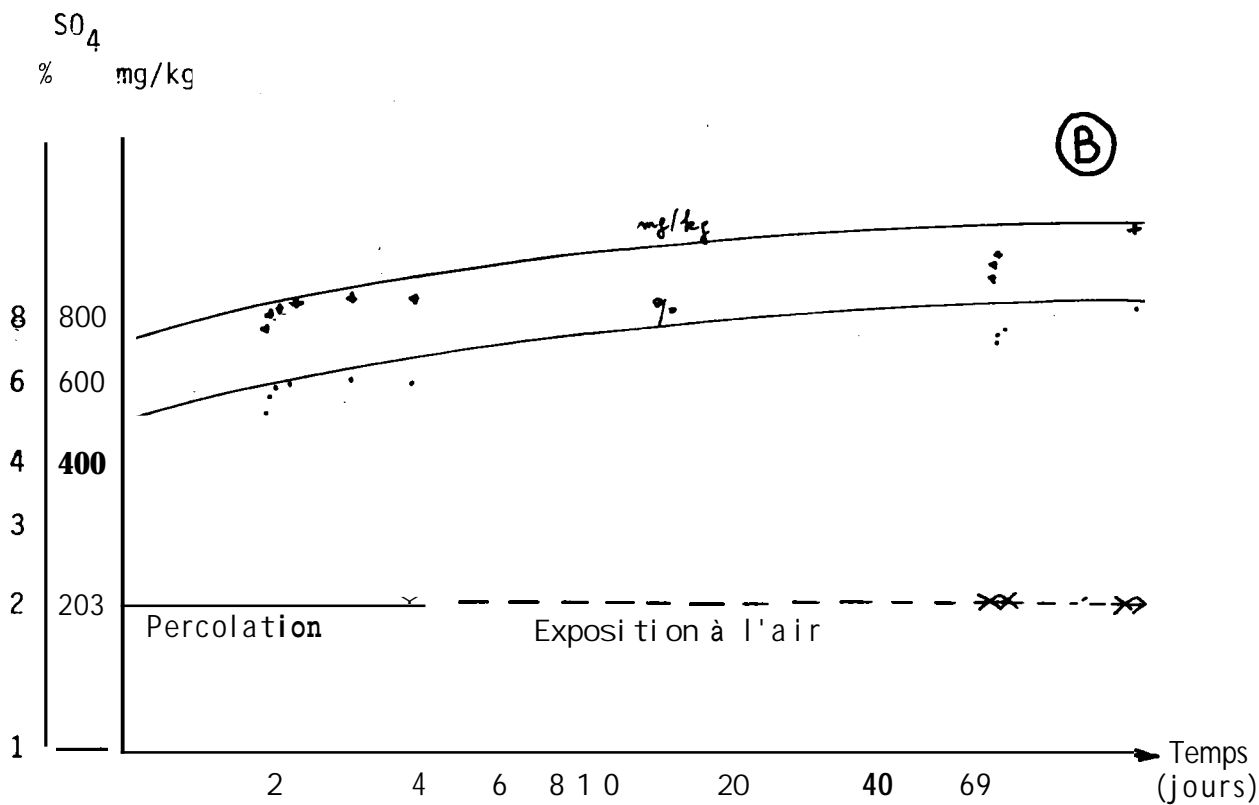
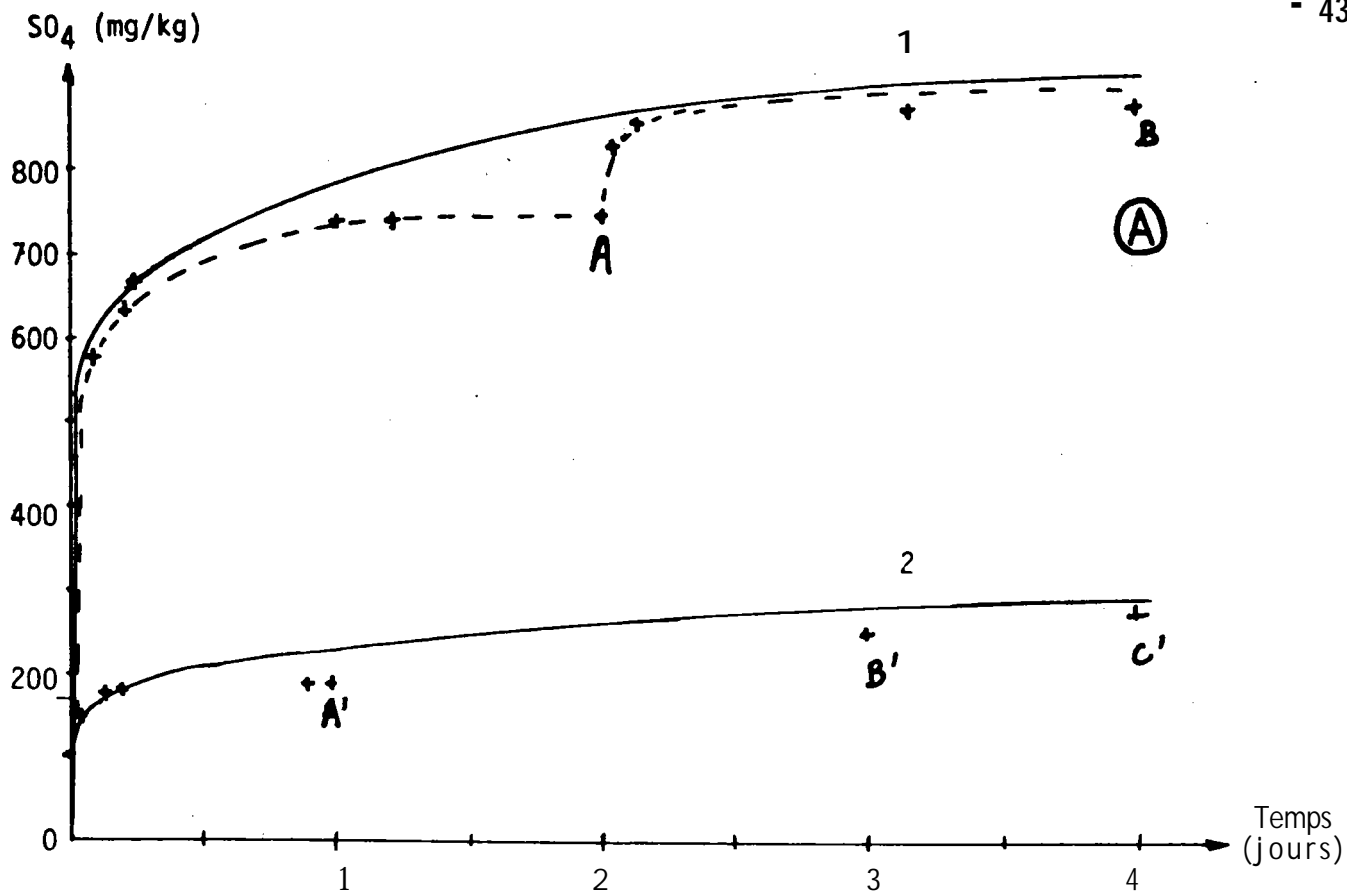


Fig. 14
Marnes micacées : essais de Fercolation

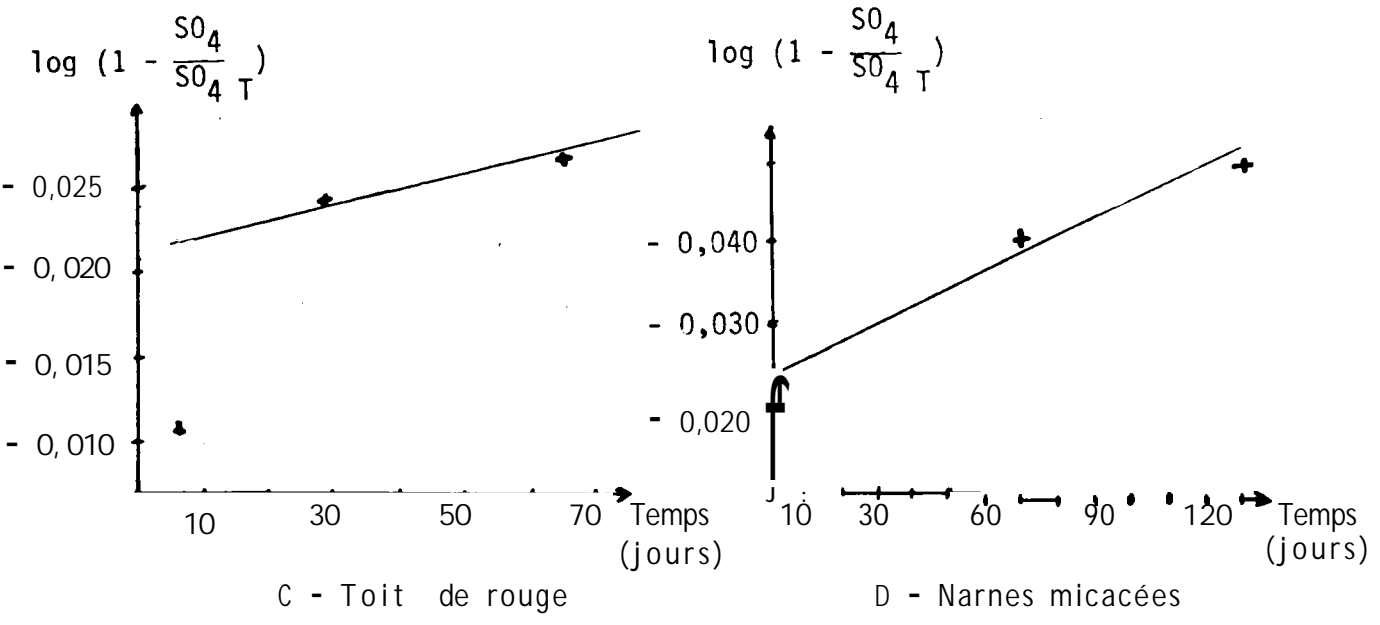
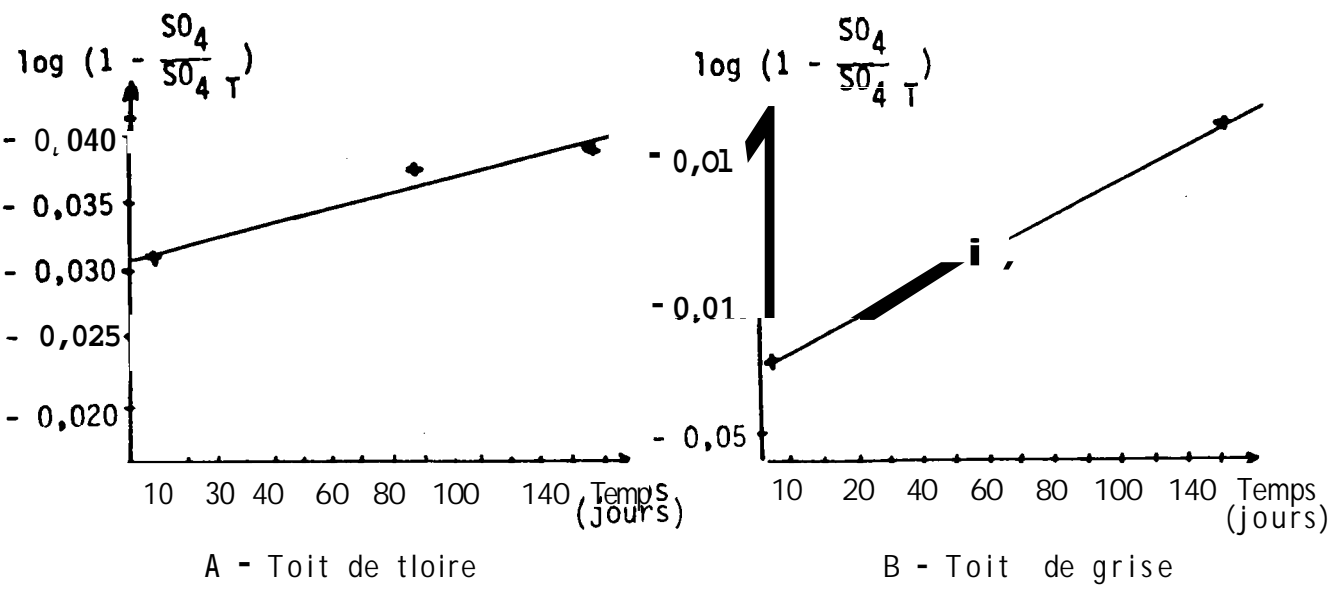


Fig. 16
Sulfatation des niveaux mrneux : Loi legarithmique

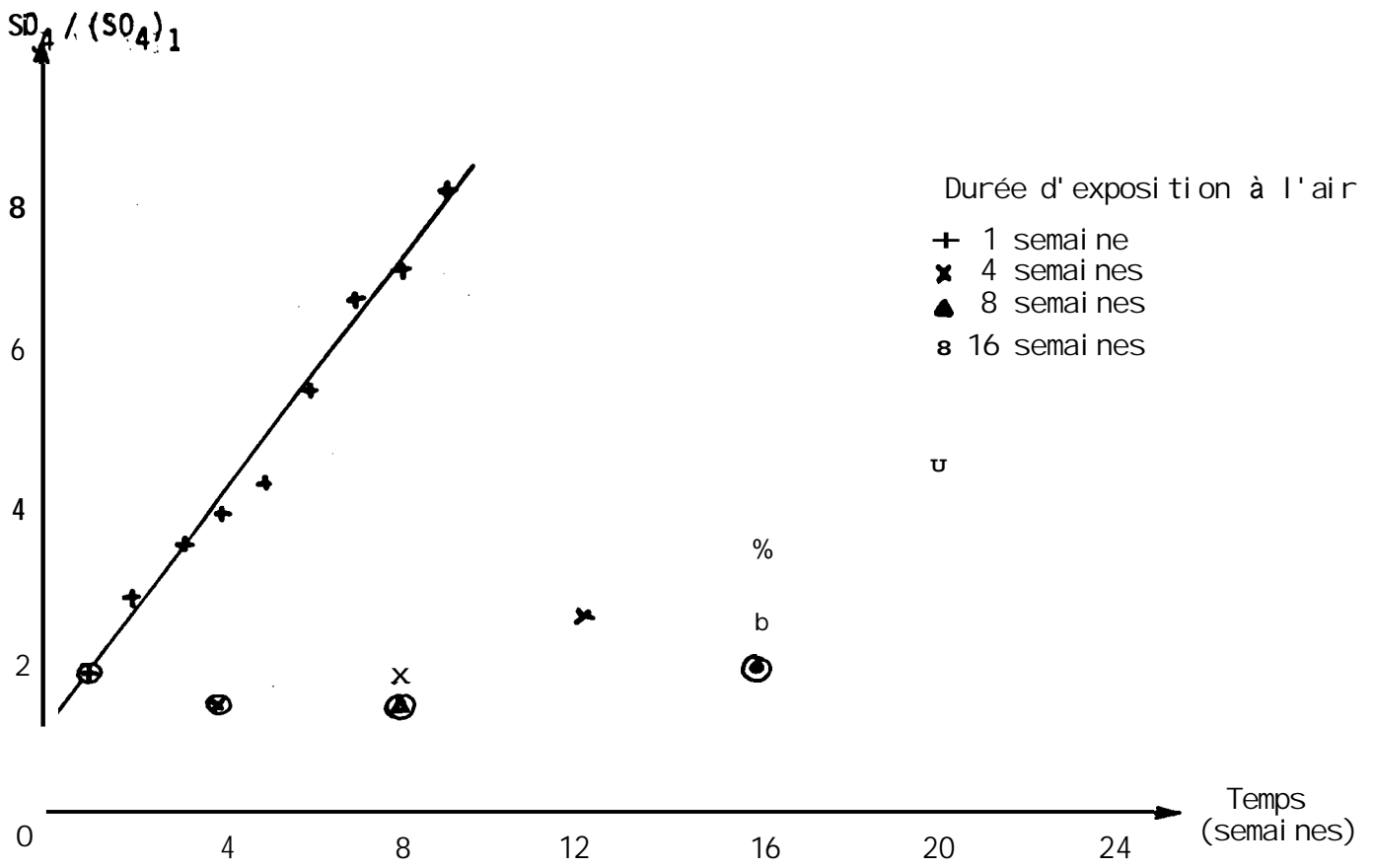


Fig. 19

Toit de bois : essais sur carottes

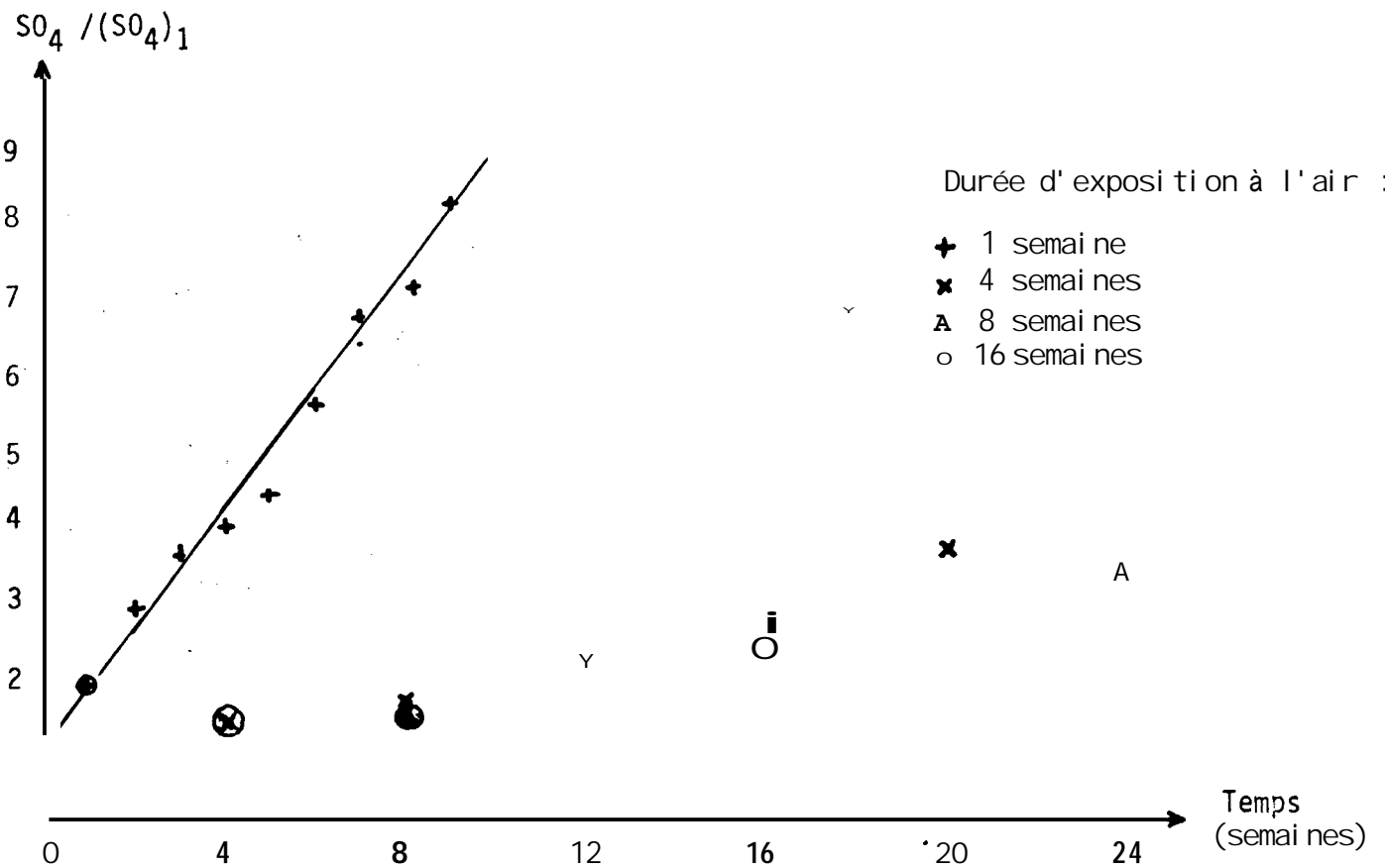


Fig. 20

Toit de grise : essais **sur** carottes

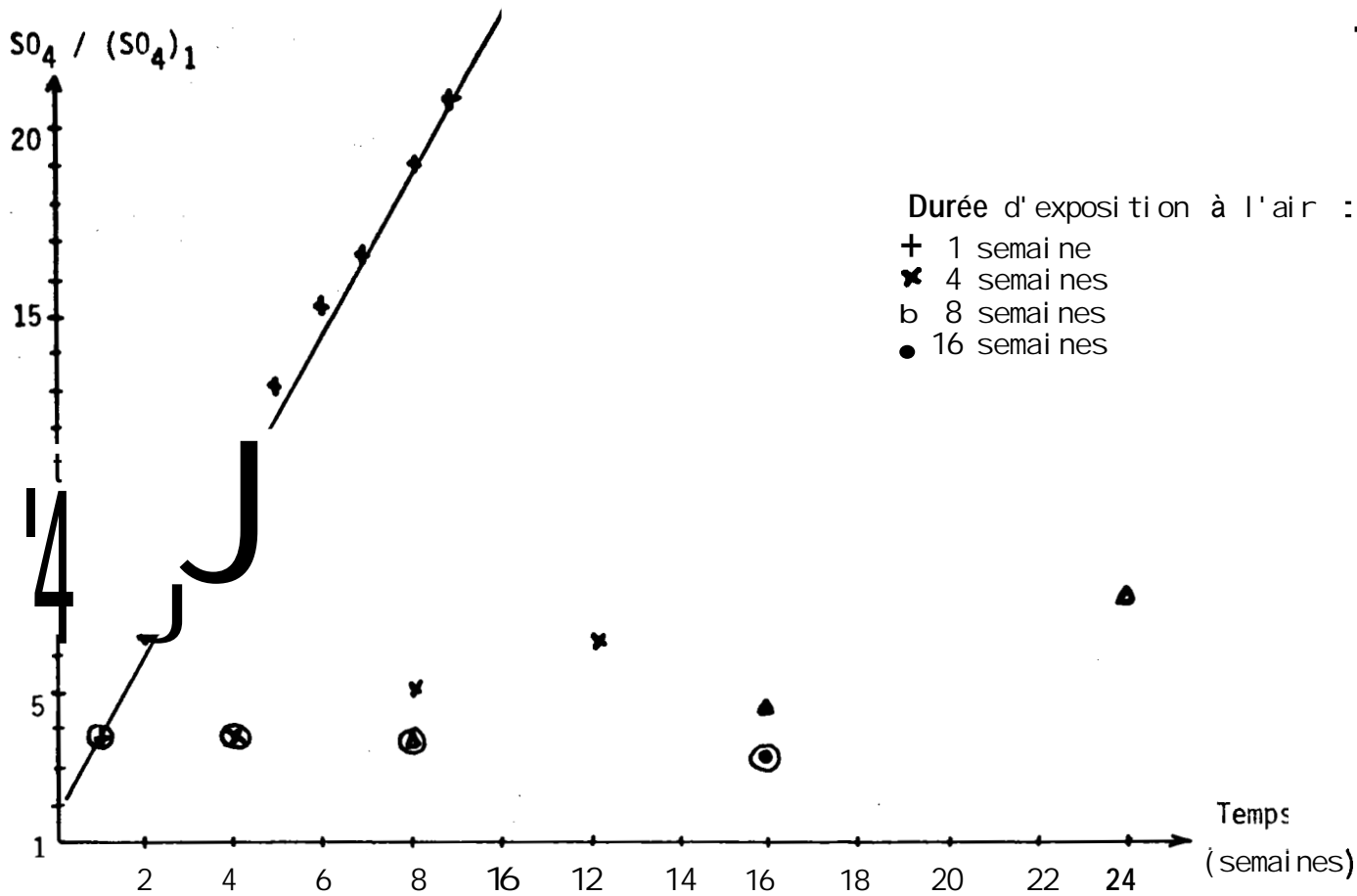


Fig. 21 - Toit de rouge : essais sur carottes (extractions cumulées)

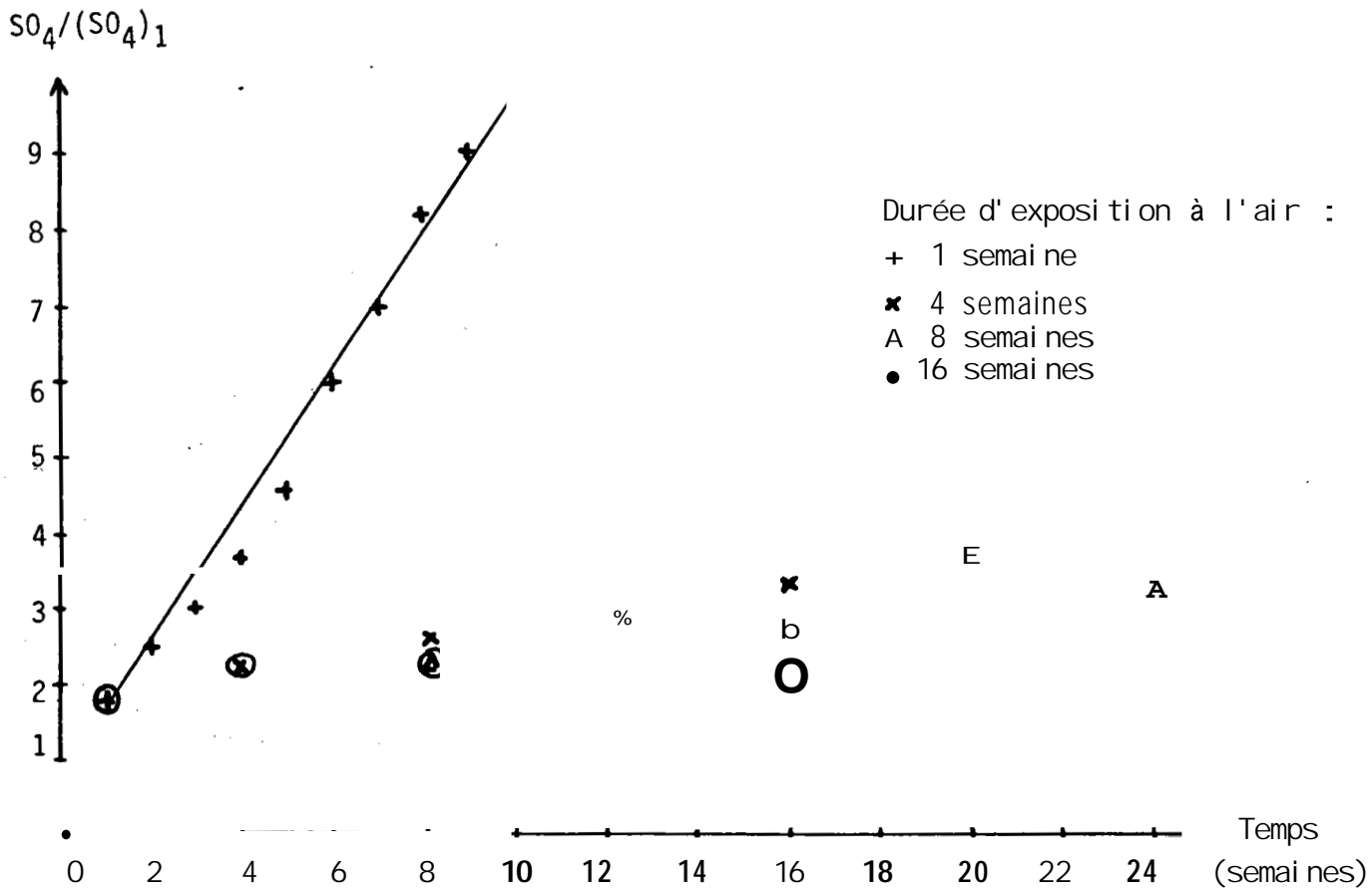


Fig. 22 - Marnes micacées : essais sur carottes (extractions cumulées)