

Caractérisation minéralogique et microtexturale du vieillissement anthropique du minerai de fer lorrain

Guy Dagallier^{a,*}, Dragan Grgic^b, Françoise Homand^b

^a UMR G2R, ENSG, rue du Doyen-Marcel-Roubault, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France

^b Laego, ENSG, rue du Doyen-Marcel-Roubault, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France

Reçu le 11 décembre 2001 ; accepté le 12 mars 2002

Présenté par Zdenek Johan

Abstract – Mineralogical and microtextural characterisation of the anthropic-origin ageing of iron ore in Lorraine (France). The abandoned pillars in iron mines in Lorraine show that the oolitic ore underwent several chemical-mineralogical transformations. The first one is a rapid alteration of the diagenetic siderite and berthierine cement promoted by a bacterial flora. The oolites of goethite pack down and get loaded by deviatoric-type stresses; they desquamate, get deformed and become powdery; the ore loses its cohesion. A second step, featuring recrystallisation–neof ormation of berthierine in the previously formed micro-cavities, then the formation of a cavernous goethite–hematite crust, leads to a low cohesion to the crumbled ore; this anthropic-origin ageing may be one cause of mine collapsing. *To cite this article: G. Dagallier et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 455–462.* © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

iron ore / ageing / berthierine / goethite / mine collapsing / Lorraine / France

Résumé – Les piliers abandonnés des mines de fer de Lorraine montrent que le minerai oolitique a subi plusieurs étapes de transformations chimico-minéralogiques. La première consiste en une étape d'altération rapide du ciment de sidérite et de berthiérine diagénétiques, favorisée par une flore bactérienne; les oolites de gœthite se tassent et, soumises à des contraintes de type déviatorique, elles desquament, se déforment et deviennent pulvérulentes; le minerai perd sa cohésion. Une seconde étape de recristallisation–néoformation de berthiérine dans les microcavités précédemment formées, puis d'une croûte de gœthite–hématite alvéolaire, ne redonne plus qu'une faible cohésion au minerai désagrégé; ce vieillissement d'origine anthropique pourrait être l'une des causes d'effondrements miniers. *Pour citer cet article: G. Dagallier et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 455–462.* © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

minerai de fer / vieillissement / berthiérine / gœthite / effondrements miniers / Lorraine / France

Abridged version

1. Introduction

In Lorraine (eastern France), from Luxemburg to the area of Nancy and inside a 62-miles north–south belt, iron mines have been mined during more than 100 years in the superior Liasic with the room and pillar technique. The oolitic-type ore features stacked strata, each a few feet thick, separated by intercalated layers.

The typical sequence shows, from top to bottom [2, 3]:
– a small layer of biocalcudite, also called 'crassin';

– the ore, made of an oolitic ferriarenite, with cross bedding;
– an intercalated layer in argillaceous and carbonated siltite.

In the area around Briey, in the middle of the iron mine belt, the ferriferous formation known to be present over 31 miles east–west is inclined a few degrees to the southwest; it includes more than 10 layers – with an overall thickness of 196 feet – that are laid out over a syncline gutter oriented N20° to 30°E [2]. This is where mine collapsing has been noticed from the surface recently [6]. In order to understand the origin of these events, we

* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail: guy.dagallier@ensg.inpl-nancy.fr (G. Dagallier).

sampled the ore that aged in the accessible drifts and we compared it to core samples of intact ore that were found in a non-mined area.

2. Ageing characterisation

Usually, the ferriarenite in intact ore includes oolites of goethite containing 10% Al₂O₃, 5 to 9% SiO₂ and 2 to 3.5% phosphate (Table 1). Their poorly crystallised cortex allows an important interconnected porosity. The calcite bioclasts are abundant locally. The most frequent cement includes a combination of diagenetic siderite and berthierine (Fig. 2a) [7, 9, 11, 12] and sometimes a small amount of pyrite.

Analysis of the ore that aged in the mine shows that ferrous minerals contained in the cement more or less disappeared (Fig. 2b), especially in the older mines. In fact, in 1992, the pillars in the mines still contained berthierine and siderite, contrary to the ones in the mines that were mined before 1930, which only show an oxidised inter-oolitic film. On the other hand, the oolites are stressed, smashed (Fig. 2c), and cross-penetrated. They are fractured, the cortex desquamates and they get powdery. This very porous ore loses its cohesion. When ferrous minerals are not totally eliminated, the pores fill with highly crystallised berthierine (Fig. 2d), covered with a very thin film of goethite–hematite (Figs. 2e and 2f). This paragenesis is less and less important as we move from the border to the core of the abandoned pillars. The neoformation of oxide leads to the development of thin cavernous strata that cover the berthierine (Fig. 2f) as well as the surrounding oxide oolites, which are intact or mechanically degraded. The formation of these crusts seems to be more important as the mining activity is older. The newly formed berthierines are usually poorer in SiO₂ and even in Al₂O₃ than diagenetic berthierine (Fig. 1). The neoformations of oxide are phosphate-free.

3. The process

This evolution clearly shows that the mined ore underwent two transformations. We can look for the causes of each of them.

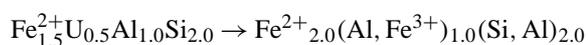
The first step consists in degradation–alteration. The minerals that were rich in Fe²⁺ coming from diagenesis get altered, because they are now in an oxidising environment. Sludge sampled on the ground in an old drift shows the reality of this chemical oxidation (Table 1). A few cultured samples showed that a bacterial flora was degrading the ferrous minerals (Table 1). The siderite alteration according to the following reaction:



locally leading to a lower pH is encouraged by the presence of these bacteria [1, 4, 8]. The mechanical stress load applied on the ore – which was homogenous before mining – becomes deviatoric and multiple micro-fractures open, allowing leaching of the diagenetic cement. The textural arrangement becomes more compact and the lithostatic

load is directly borne by the oolites alone. This causes brittleness and loss of cohesion of the ore. The very local and temporary pH decrease encourages the goethite alteration, in spite of the presence of CaCO₃ that acts as a quick buffer on the environment.

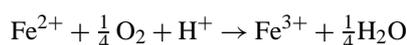
The second step consists in a reorganisation–neoformation. The spectrum of the berthierine chemical compounds that fill the ore's microcaverns (Fig. 1) indicates that these minerals are likely to come from a (re)crystallisation–neoformation in the berthierine voids that are still present, but were partially leached during step 1. A topochemical recrystallisation occurs on this degraded support as if the silicated lattices were 'healed'. Therefore, the evolution of diagenetic berthierine to neo-formed berthierine results in a relative SiO₂ loss and in a relative iron assay gain. This confirms that part of the iron is now in an oxidised form. Such a transformation of siliceous berthierine to ferric berthierine can be written as:



(where U = gap site).

Then, the iron that was trapped into the pillars and that was highly oxidised by the ventilation precipitates in oxides in the voids and micro-fissures that were previously created or is laid in drapes on the berthierine while taking its shape.

The overall reorganisation–neoformation process occurs on-site with or without the addition of the trapped iron in the abandoned pillars precipitating according to a reaction like:



However, these neoformations are not sufficient to compensate the ore's loss of mechanical cohesion that is observed during alteration. Once the mining is over, the old works are submerged. In the pillars, the water can play the role of lubricant between oolites and in the microfissures, all this being detrimental to the mechanical standing of the grounds.

4. Conclusion

As the iron mining activity stops, the ores are altered and substances are eliminated. The remaining structures get reorganised in place and new material is added. Such an evolution seems commonplace and is similar to those undergone in several well-known diagenetic or pedologic alterations [10]. In the iron ore, the environment is particularly reactive and such an evolution is triggered or activated by chemical and biochemical processes (including bacteria) in an oxidative environment created by the anthropic activity. The characteristics of this environment contrast with the reduced and anaerobic state in which the rock massif remained during 180 Myr before mining started. These chemical and mineralogical transformations are taken over by a degradation of the mechanical properties of the ore, which is detrimental to the standing of the grounds. And again, this degradation encourages the

chemical alteration, especially in the core of the pillars. With time, an unstable state is generated, which triggers a reorganisation in place of the degraded products and continues with an oxide precipitation. Given the multiscalar

heterogeneity of the ore's layers, the reaction kinetics may have different evolutions in a same iron mine belt [5]. The mechanical behaviour of the grounds may show local contrasts.

1. Introduction

Le bassin ferrifère lorrain s'étend sur 100 km de long et près de 50 km de large, de la frontière luxembourgeoise, où le minerai affleure, à la région de Nancy, plus au sud. Il a fait l'objet d'une intense exploitation souterraine pendant une centaine d'années suivant la méthode dite des chambres et piliers, notamment dans le bassin de Briey, où les dépilages ont été fréquents. Il s'agit d'une gouttière structurale syn-sédimentaire, où la minéralisation oolitique se présente sous la forme de plus de dix couches superposées, épaisses de 1 à plusieurs mètres, pentées de quelques degrés vers le sud-ouest et séparées par des intercalaires silto-argileux et carbonatés [2]. Les effondrements récemment observés dans les couches supérieures du gisement paraissent provenir de l'évolution négative des propriétés mécaniques de l'ensemble minerai–intercalaires par vieillissement [6]. La recherche des mécanismes d'affaissement doit à l'évidence être éclairée par une connaissance des hétérogénéités et des propriétés pétrographiques, minéralogiques et chimiques du minerai et des roches associées. En fait, il convient de se demander si les paragenèses minérales sont restées stables au cours de la période d'exploitation ou si elles ont évolué et, si oui, de quelle façon. L'examen comparatif des minerais et stériles des zones effondrées et de carottes de sondage prélevées en dehors de toute exploitation montre quelques différences minéralogiques et microtexturales significatives. Aussi, de nouveaux prélèvements ont-ils été réalisés récemment dans l'ancienne mine de Tressange, dans des galeries exploitées en 1910, 1930, 1970 et 1992, pour tenter de mettre en évidence une évolution minéralogique et chimique liée au vieillissement, afin d'envisager les mécanismes génétiques correspondants.

2. L'état du minerai avant l'exploitation

L'observation de carottes de sondages réalisés en dehors de toute zone exploitée a permis de caractériser l'état du minerai avant exploitation. Chaque couche de minerai s'inscrit dans une séquence type qui comprend trois termes, de haut en bas [2] :

– un petit niveau de biocalcirudite ou crassin des mineurs ;

Tableau 1. Exemples types de compositions chimiques des silicates et oxydes des constituants du minerai de la couche grise et d'une boue actuelle. De **1** à **10**, d'après analyses semi-quantitatives au MEB (spectrométrie à dispersion d'énergie, EDS) ; valeurs en % d'oxydes ; **11**, d'après analyses ICP ; résultats exprimés en mg g⁻¹ d'oxyde (tout le fer est exprimé sous forme de FeO ; n.s., non significatif). **1–2** : Berthiérine diagénétique d'un minerai d'une zone non exploitée (Malavillers) ; **3–5** : berthiérine néoformée lors du vieillissement d'un minerai d'une zone exploitée (Tressange) ; **6–7** : cortex oolitiques de goëthite ; **8–10** : croûtes alvéolaires développées au cours du vieillissement ; **11** : boue d'une galerie de mine, provenant de l'altération du minerai de la couche grise (Tressange).

Table 1. Typical chemical compositions of silicates and oxides of iron ore ('grey' layer) and mine mud. **1–10**: SEM semi-quantitative analysis (spectrometry EDS) (values in oxides %); **11**: ICP analysis; values in mg g⁻¹ of oxide (all iron is expressed in the form of FeO; n.s., non-significant). **1–2**: diagenetic berthierine in iron ore from a zone without mining workings (Malavillers); **3–5**: berthierine neo-crystallised during the ageing process in the iron ore of an abandoned pillar (Tressange); **6–7**: oolitic cortex of goethite; **8–10**: honeycombed crust crystallised during the ageing process; **11**: mine mud made from the weathering of iron ore of the 'grey' layer (Tressange).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	P ₂ O ₅	MgO	Total
1	31,96	17,62	44,84	n.s.	4,62	100,00
2	32,94	16,79	40,55	1,27	5,87	100,00
3	31,12	23,29	35,26	1,38	7,45	100,00
4	27,34	17,26	47,90	1,61	3,86	99,99
5	23,54	13,34	60,68	n.s.	2,44	100,00
6	4,95	10,18	81,52	3,36	n.d.	99,99
7	4,93	8,67	76,37	3,35	4,64	100,01
8	8,79	6,74	80,28	0,95	2,47	100,00
9	5,75	3,65	80,09	0,32	0,65	100,00
10	1,25	1,17	96,56	0,23	0,18	99,99
11	63	47	184	19,7	10	

– le minerai, constitué d'une ferriarénite oolitique à litage oblique ;

– un intercalaire de siltite argileuse et carbonatée.

La ferriarénite du minerai comporte un assemblage d'oolites subjointives, le plus souvent constituées d'oxydes de fer. Il s'agit de goëthite, comportant près de 10% d'Al₂O₃ et 5 à 9% de SiO₂ (Tableau 1), soit Si/Al (en atomes %) compris entre 0,5 et 0,9 (Fig. 1) ; ce minéral renferme également 2 à 3,5% de phosphate. Le cortex des oolites s'organise en couches concentriques, dont la formation serait liée à des processus biochimiques ; en fait, chaque couche comporte un agglomérat granulaire mal cristallisé, de quelques micromètres de large, l'ensemble ménageant une porosité résiduelle. Dans les pieds des

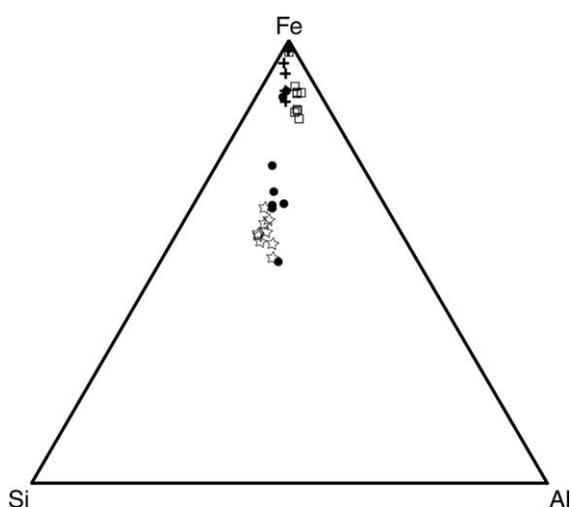


Figure 1. Diagramme triangulaire permettant de comparer les teneurs en éléments majeurs (Fe, Si, Al) en atomes % (sommées ajustées à 100) :

- des berthiérines diagénétiques, assez homogènes (étoiles), et néoformées par vieillissement (cercles) ;
- des croûtes alvéolaires de goéthite–hématite (croix) et des cortex d’oolites de goéthite (carrés).

Figure 1. Triangular diagram for major elements (Fe, Si, Al, in atom %) contents comparison (the sum of contents being equal to 100%) :

- of diagenetic (stars) and neo-crystallised berthierines (circles) ;
- of honeycombed goethite–hematite crust (cross) and of oolitic goethite cortex (squares).

couches de minerai, notamment à la base du gisement, des oolites de chlorite ferrifère de type chamosite [2, 9] s’observent également ; quelques cortex montrent une alternance de couches de goéthite et de chlorite. Des bioclastes calcaires en proportions variées, quelques quartz et divers fragments phosphatés s’associent aux oolites.

Habituellement, toute cette fraction clastique est cimentée par un assemblage de calcite plus ou moins ferrifère, de sidérite et de chamosite. Cette dernière constitue souvent un liséré autour des oolites et des autres clastes ; elle occupe parfois tout l’espace inter-élémentaire (Fig. 2a) et/ou s’associe étroitement à de la sidérite ankéritique. Quelques micropores résiduels montrent localement une fine cristallisation de chlorite, d’allure géodique.

En fait, les diffractogrammes réalisés sur les phases chloriteuses vertes précédentes, généralement attribuées à de la chamosite, ne montrent pas les pics correspondant aux espaces interfoliaires de 14 Å, mais seulement ceux relatifs aux espaces de 7 Å. Il s’agit donc en général d’un polytype appartenant au groupe des serpentines, la berthiérine [11], parfois considérée comme précurseur de la chamosite ; celle-ci n’apparaîtrait tardivement au cours de la diagenèse que lorsque l’enfouissement est suffisant [7, 12].

Au total, le minerai oolitique des zones non exploitées présente :

- un contraste minéralogique entre des particules détritiques d’oxyde et un ciment constitué de minéraux où le fer s’exprime sous forme réduite ;
- une abondance relative du ciment qui ménage une faible porosité inter-granulaire résiduelle.

Par ailleurs, les intercalaires silto-argileux se caractérisent par leur contenu en quartz, feldspaths, notamment de l’albite [5], bioclastes calcaires et leur matrice à chlorite (à feuillet de 14 Å), illite et un peu de kaolinite ; la pyrite y est très fréquente.

3. L’évolution du minerai dans les zones exploitées

Plusieurs types de transformations chimico-minéralogiques se développent dans le minerai des piliers des anciennes exploitations. Certaines apparaissent générales et visibles à l’œil nu, mais ne peuvent être facilement quantifiées. D’autres, très fines, ne s’observent qu’en microscopie optique ou électronique et ont fait l’objet d’analyses diverses. Il a été constaté :

- (1) la disparition d’une grande partie du ciment verdâtre de sidérite et de berthiérine (Fig. 2b) ; l’analyse chimique des boues prélevées sur le sol de vieilles galeries – notamment leur richesse en Fe, Si et Al – confirme bien la réalité du phénomène (Tableau 1) : il y a donc départ de matière avec création d’espace poreux, donc de vides et tendance à une perte de cohésion inter-granulaire ; cette évolution, encore peu visible dans les piliers des exploitations de 1992, s’accroît dans ceux des exploitations de 1970, mais surtout dans ceux des années 1930 et 1910 ;
- (2) un tassement du minerai, les oolites tendant à s’imbriquer suivant une texture plus compacte ;
- (3) la désorganisation, la fracturation et l’écrasement d’une partie des oolites (Fig. 2c), dont certaines montrent une altération, voire une desquamation de leur cortex ;
- (4) la désagrégation partielle ou totale de certaines oolites, notamment de celles qui ont subi l’évolution précédente (cf. §3.3) ; elles deviennent ainsi pulvérisées, perdent leur fraction phosphorée et la porosité du minerai tend alors à augmenter ;
- (5) un important développement de néoformations phylliteuses vertes, très bien cristallisées, dans les vides créés précédemment (cf. §3.1), en enduit sur le ciment résiduel de sidérite ou de berthiérine diagénétique (Fig. 2d), ou autour du cortex des oolites, notamment des fragments écrasés ou desquamés précédents ; l’analyse diffractométrique de ces cristallisations d’allure géodique montre qu’il s’agit ici encore de berthiérine ;
- (6) un recouvrement des néoformations précédentes de berthiérine par une pellicule d’oxyde de type goéthite–hématite (Fig. 2e) ; le passage du silicate

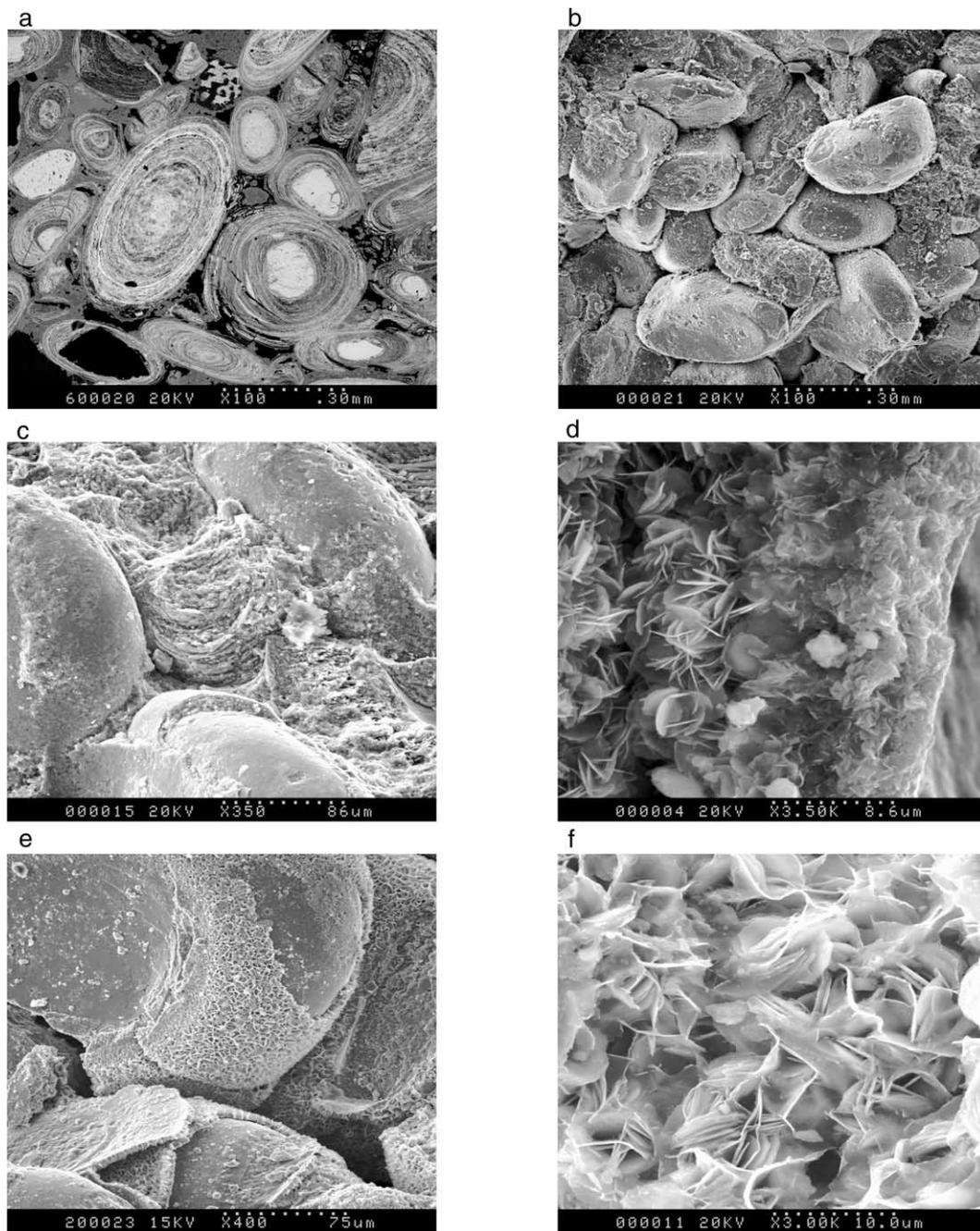


Figure 2. **a.** Exemple d'organisation texturale du minerai sain. Les oolites d'oxyde subjointives sont largement cimentées par un assemblage de sidérite et de «chamosite». Ce dernier minéral est en fait le polytype à 7 Å, appelé «berthiérine». Observation MEB sur section polie. **b.** Organisation texturale d'un minerai transformé par vieillissement. Le ciment diagénétique a presque complètement disparu ; les oolites, qui ont subi un tassement, se recouvrent d'une pellicule de produits néoformés. **c.** Par vieillissement, certaines oolites subissent un écrasement, ce qui entraîne leur desquamation ou leur éclatement ; d'autres deviennent pulvérulentes. **d.** Organisation d'un minerai vieilli, montrant une oolite d'oxyde (à droite), recouverte de berthiérine diagénétique à texture compacte, qui évolue progressivement vers la gauche en berthiérine néoformée, très bien cristallisée, d'allure géodique. **e.** Oolites de goéthite, recouvertes d'une croûte néoformée alvéolaire de goéthite (peut-être associée à un peu d'hématite). Cette croûte elle-même apparaît décollée de son support oolitique. **f.** Association très étroite de feuillets de berthiérine, commençant à se recouvrir d'une très fine pellicule de goéthite. L'accentuation de cette évolution conduit aux encroûtements de la photo **e**.

Figure 2. **a.** Example of iron ore textural organisation. Oxide oolites are joined and well-cemented by an assembly of siderite and 'chamosite'. The last one is in fact a 7 Å polytype, called 'berthierine'. SEM observation on a polished section. **b.** Textural organisation of an iron ore sample weathered during the ageing process. The diagenetic cement has almost disappeared: oolites are wrapped by a thin layer of neo-crystallised minerals. **c.** During the ageing, some oolites are crushed, involving their scaling or their bursting; some oolites become powdery. **d.** Organisation of aged iron ore showing an oxide oolite (right side), covered by diagenetic berthierine whose compact texture evolves progressively into newly and well-crystallised berthierine (to the left side) with geodic form. **e.** Goethite oolites wrapped by a neo-crystallised and honeycombed crust of goethite (and maybe also of hematite). This crust seems to peel off the oolites. **f.** Close grouping of berthierine leaves that starts to be covered with a thin layer of goethite. The increase in this evolution leads to the encrusting shown in photo **e**.

riche en fer à l'oxyde, apparaît progressif ou brusque ; l'oxyde, à faible teneur en SiO₂, Al₂O₃, PO₄ et dont le rapport Si/Al est compris entre 1,9 et 1,2 (Tableau 1), semble mouler la berthiérine néoformée sous-jacente (Fig. 2f) ou forme des encroûtements bien individualisés de minéraux aux formes propres, qui prennent une allure de croûte alvéolaire (Fig. 2e) : le ciment verdâtre de (1) apparaît ainsi finalement remplacé par une pellicule riche en oxyde brunâtre ; (7) un développement nettement plus accentué des néoformations de phyllites dans les piliers de minerai exploité en 1970 ; il en est de même pour les prélèvements effectués aux affleurements de surface qui datent de la même époque ; (8) un développement très accentué des néoformations d'oxyde dans les piliers abandonnés depuis 1950 et surtout depuis les années 1910–1930 ; dans ce dernier cas, les encroûtements affectent l'essentiel du pourtour des oolites et des autres microcavités du minerai (Fig. 2e) ; de plus, pour un chantier donné, ces néoformations se développent très largement en bordure de pilier, surtout à proximité d'une zone dépilée ; elles s'atténuent progressivement vers le cœur des piliers préservés.

Toutefois, concernant le point (5) ci-dessus, les minéraux en question présentent un spectre de teneurs relatives en FeO, SiO₂ et Al₂O₃ assez large (Fig. 1 et Tableau 1) :

- ceux, assez peu fréquents, qui se développent sur les phases diagénétiques massives des zones non exploitées ont une composition proche de celle, assez homogène, de ces dernières, notamment une teneur élevée en Si et Al et un rapport Si/Al (en atomes %) voisin de 1,7 ;
- ceux qui se développent sur les phases diagénétiques partiellement altérées des zones exploitées montrent des compositions chimiques proches de celles de leur support immédiat ; leur teneur en SiO₂ apparaît sensiblement plus faible, le rapport Si/Al étant compris entre 1,70 et 1,07.

Les différences d'évolution des paragenèses dans les minerais qui ont fait ou non l'objet d'une exploitation ainsi que les contrastes observés entre les minerais exploités à différentes périodes montrent bien que des modifications de la paragenèse et de ses propriétés se manifestent durant la période d'exploitation minière elle-même. Ainsi, quatre événements majeurs successifs se distinguent :

- une dégradation mécanique et chimique des minéraux réduits du ciment ;
- une désagrégation mécanique partielle des oolites ;
- une néoformation et/ou recristallisation de phyllites argileuses ;
- une néoformation d'oxyde, qui perdure pendant toute la durée de l'exploitation.

L'activité minière a donc conduit à une double évolution du minerai :

- une altération et une dégradation du minerai avec soustraction de matière ;
- des néoformations, avec réorganisation sur place des paragenèses résiduelles, avec ou sans apport de matière.

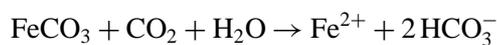
4. Les conditions du vieillissement et la recherche des mécanismes

Les deux étapes de soustraction et de réorganisation minérale, avec ou sans apport, présentent la caractéristique commune d'une évolution en milieu oxydant. Toutefois, chacune d'entre elles résulte de la mise en œuvre de processus spécifiques.

4.1. L'étape de dégradation–altération

Depuis près de 180 Ma, la formation ferrifère, enfouie sous plusieurs dizaines à centaines de mètres de morts-terrains, a évolué en milieu anaérobie et basique, préservant généralement la paragenèse, où le fer s'exprime en partie sous sa forme réduite. La mise en exploitation a entraîné une rupture brutale de l'équilibre chimique du milieu, qui devient oxydant. Dans ces conditions, il est évident que les minéraux riches en Fe²⁺ deviennent instables.

La sidérite du ciment se déstabilise sans doute en premier. Ce processus est favorisé par la présence de bactéries. À cet égard, les échantillons récemment prélevés en fond de mine, après mise en culture, ont montré l'existence d'une flore bactérienne abondante (6 à 8 espèces), aérobie et anaérobie. L'implication de bactéries chimiolithotrophes dans l'altération des phases minérales a été prouvée pour les échantillons provenant des piliers de la seule exploitation de 1992, à l'exclusion de ceux des exploitations de 1930 et antérieures. Ces résultats préliminaires sont à rapprocher du rôle bien connu, en milieu aérobie, des espèces *Gallionella* et *Leptotrix* [1, 4, 8] ; ces microorganismes conduisent à une déstabilisation des minéraux ferrifères suivant la réaction :



en même temps que le pH s'abaisse localement. Toutefois, s'il y a bien acidification dans les micropores, l'abondance de carbonate de calcium dans de nombreuses passées de minerai contribue à tamponner rapidement le milieu au cours de la percolation de l'eau dans les piliers. La berthiérine diagénétique, riche en Fe²⁺, est en grande partie dégradée.

Cette double altération, conduisant même parfois à une quasi-disparition des minéraux précédents, est responsable de la perte de cohésion du minerai. Elle conduit en même temps à un tassement sur place et

à une réorganisation des oolites d'oxyde, l'arrangement de ces dernières devenant plus compact. Durant la longue période géologique antérieure à l'exploitation, l'état de contrainte naturelle assure la cohésion du minerai et la stabilité de la paragenèse. L'activité minière et la création de vides qui en découle vont entraîner une brutale modification du régime des contraintes, qui devient nettement plus déviatorique : les piliers résiduels sont alors endommagés. Des fissures se développent, de l'échelle du nanomètre au niveau des joints de grains à celle du pilier, où de grandes fractures apparaissent. Associées à l'altération chimique du ciment du minerai, ces fissures entraînent une décohésion intergranulaire. Dans ces conditions, la pression qui s'exerce sur des oolites indurées nouvellement mises en contact détermine leur fragilisation, voire des écrasements et des ruptures de cortex. En outre, l'acidification locale du milieu est de nature à provoquer la déstabilisation chimique de la goëthite des cortex oolitiques : une corrosion chimique s'ajoute ainsi à la désagrégation mécanique et certaines oolites deviennent pulvérulentes.

4.2. L'étape de réorganisation–néoformation

Les néoformations actuelles de silicates apparaissent systématiquement antérieures à celles des oxydes. De plus, elles se développent :

– soit sur des charpentes ou des réseaux silicatés antécédents, qui n'ont pas été altérés : les néoformations présentent alors une composition chimique quasi identique à celle de leur support d'origine diagénétique ;

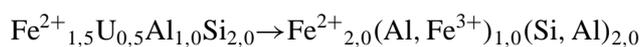
– soit sur des réseaux silicatés partiellement altérés et montrant une désilication, ou même sur les cortex de goëthite comportant Si et Al en faible quantité, mais en égale proportion ; les néoformations de berthiérine ont des compositions chimiques assez proches de celles de leur support immédiat.

Dans tous les cas, il s'agit donc de recristallisations–néoformations presque topochimiques des assemblages minéraux supports, qui constituent des reliques de l'étape d'altération précédente.

Par ailleurs, les néoformations des croûtes alvéolaires d'oxydes montrant une évolution plus ou moins progressive depuis les berthiérines sous-jacentes, il est clair que cette étape de cristallisation est déterminée par le caractère oxydant du milieu. En effet, la présence d'aluminium dans la croûte d'oxyde suggère qu'une partie au moins de cette dernière provient de l'hydrolyse de la berthiérine.

De plus, le changement de composition entre la berthiérine diagénétique et néoformée se fait avec une diminution relative de SiO₂ et une augmentation relative du fer. Cette évolution suggère bien qu'une partie du fer va désormais se trouver sous forme oxydée. Une

telle transformation de berthiérine siliceuse en berthiérine ferrique peut dès lors s'écrire :

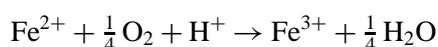


(U correspondant à un site lacunaire).

Dans l'ensemble, les réactions observées dans ce travail, néoformations de berthiérine et des croûtes d'oxyde, correspondent pour une part à une oxydation en phase solide.

Toutefois, l'encroûtement d'oxyde pourrait également résulter :

– soit d'un drapage de Fe³⁺ produit par la précipitation d'oxyde à partir d'une solution apportant du Fe²⁺ lessivé dans des piliers abandonnés ; la réaction correspondante serait une réaction d'oxydation du type :



(cette précipitation interviendrait en milieu aéré en cours de déshydratation, l'oxyde n'étant plus directement en contact avec son support réduit) ;

– soit de l'évolution du pH qui, localement acide, redeviendrait basique, par exemple lorsque la sidérite aurait fini de se dégrader.

5. Conclusion

Dans le bassin ferrifère lorrain, l'exploitation minière a conduit à des transformations chimico-minéralogiques et microtexturales polyphasées du minerai, de plusieurs types. Une étape de dégradation des paragenèses est suivie de réorganisations et de néoformations minérales. Cette évolution évoque celle que l'on connaît dans de nombreuses altérations diagénétiques ou pédologiques observées par ailleurs [10]. L'ensemble de ces transformations intervient en milieu oxydant, qui contraste avec celui de la préservation du minerai pendant son enfouissement. L'étape d'altération pourrait être initiée par la déstabilisation de la sidérite, très fréquente dans le minerai sain, en présence de bactéries. La berthiérine diagénétique associée, elle aussi, se dégrade plus ou moins complètement. L'abaissement local du pH permet une déstabilisation des oxydes eux-mêmes, favorisée par la dégradation mécanique des oolites induite par l'altération et liée à l'exploitation. Les néoformations conduisent ensuite à une stabilisation des paragenèses silicatées, qui cristallisent en géodes dans les vides créés lors de l'étape précédente. Cette période est suivie par la précipitation d'oxydes à partir d'inévitables mobilisations de fer en milieu aqueux au sein même des piliers de minerai partiellement dégradé. Ces dernières cristallisations se développent dans les vides sur tous supports de silicate, de carbonate ou d'oxyde. Malgré cela, la fragilisation mécanique du minerai survenue lors de la première étape d'altération est loin

d'être compensée par les néoformations ultérieures de silicates et d'oxydes. Une telle évolution pourrait être l'une des causes de certains effondrements miniers de surface, notamment pendant la phase transitoire d'ennoyage qui suit l'arrêt de l'exploitation,

l'eau jouant alors le rôle de lubrifiant inter-oolitique. Toutefois, compte tenu des multiples hétérogénéités, à toutes échelles, du minerai, il faut s'attendre à des cinétiques de réactions contrastées au sein d'un assemblage minéral de toutes façons très réactif.

Remerciements. Nous adressons nos vifs remerciements à M.C. Mustin, pour les premiers résultats microbiologiques, à M.B. Velde pour ses précieuses remarques constructives en vue d'améliorer notre manuscrit, et à A. Chemali pour son aide à la traduction.

Références

[1] O. Banton, L.-M. Bangoy, Hydrogéologie, Presses de l'Université du Québec, Québec, 1999, 460 p.

[2] L. Bubenicek, Recherches sur la constitution et la répartition des mines de fer dans l'Aalénien de Lorraine, *Sci. Terre, Nancy* 8 (1961) 5–204.

[3] L. Bubenicek, Géologie du gisement de fer de Lorraine, *Irsid*, 1970, 146 p. + 1 atlas, 23 pl.

[4] F.H. Chapelle, *Ground Water Microbiology and Geochemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1993, 424 p.

[5] G. Dagallier, L. Demassieux, Contrôle des teneurs en Na des eaux des mines de fer de Lorraine, *C. R. Acad. Sci. Paris, série II* 314 (1992) 967–974.

[6] D. Grgic, Comportement à court et à long terme des mines de fer abandonnées de Lorraine, thèse, INPL, Nancy, 2001, 269 p.

[7] A. Iijima, R. Matsumoto, Berthierine and chamosite in coal measures of Japan, *Clays Clay Min.* 30 (1982) 264–274.

[8] K.O. Konhauser, Diversity of bacterial iron mineralization, *Earth Sci. Rev.* (1998) 91–121.

[9] A. Lacroix, *Minéralogie de la France et de ses colonies*, 5 volumes, Baudry et C^{ie}, Paris, 1893–1913.

[10] G. Millot, *Géologie des argiles*, Masson, Paris, 1964, 499 p.

[11] B. Velde, *Clay Minerals. Developments in Sedimentology*, 40, Elsevier, Amsterdam, 1985, 427 p.

[12] B. Velde, Phyllosilicate formation in berthierine peloids and iron oolites, *Spec. Publ. geol. Soc. London* 46 (1989) 3–8.