



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 889–899



Géochimie

Ennoyage des mines de fer lorraines : impact sur la qualité de l'eau

Pauline Collon ^{a,*}, Robert Fabriol ^b, Michel Buès ^a

^a LaEGO, ENSG, INPL, rue du Doyen-Marcel-Roubault, BP 40, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France

^b BRGM, 1, av. du Parc-de-Brabois, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France

Reçu le 18 janvier 2004 ; accepté après révision le 12 février 2004

Disponible sur Internet le 19 mai 2004

Présenté par Ghislain de Marsily

Résumé

L'ennoyage des mines de fer abandonnées de Lorraine entraîne une dégradation de la qualité de l'eau souterraine. Des expériences en laboratoire ont permis la construction d'un modèle chimique cinétique, basé sur des schémas réactionnels simples. Lors de l'exploitation, l'oxydation de la pyrite et la dissolution des carbonates conduisent à la précipitation de gypse. Les baisses locales de pH favorisent des dissolutions ponctuelles de minéraux et libèrent des ions qui se fixent sur des sites d'échanges cationiques. Lors de l'ennoyage, la dissolution du gypse néoformé, la précipitation des carbonates et des réactions d'échanges cationiques entraînent une hausse des concentrations de l'eau en sulfate, magnésium, sodium, potassium et strontium qui devraient ensuite diminuer au fur et à mesure du lessivage naturel du réservoir. *Pour citer cet article : P. Collon et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Flooding of the iron mines of Lorraine: impact on the water quality. The flooding of the abandoned iron mines of Lorraine leads to a degradation of the groundwater quality. Laboratory experiments allowed us to build a kinetic chemical model based on simple chemical mechanisms. During mining operations, pyrite oxidation and carbonate dissolution lead to the precipitation of gypsum. The local decrease of pH favours local dissolutions of minerals and releases ions that are fixed on cationic exchange sites. During the flooding of the mine workings, the dissolution of the newly precipitated gypsum, the precipitation of carbonates and cationic exchange reactions are responsible for the increase of the concentrations of sulphate, magnesium, sodium, potassium and strontium in water. Thereafter, these concentrations would decrease with the natural leaching of the mining reservoir. *To cite this article: P. Collon et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : drainage minier neutre ; mines de fer ; modélisation ; pyrite ; gypse ; Lorraine ; France

Keywords: neutral mine drainage; iron mines; modelling; pyrite; gypsum; Lorraine; France

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : pcollon@engees.u-strasbg.fr (P. Collon), Michel.Bues@ensg.inpl-nancy.fr (M. Buès).

Abridged English version

1. Introduction

The iron mines of Lorraine have an impact on water resources with associated major environmental consequences. In order to develop a new management scheme for this water resource, it is therefore necessary to predict any flow and water-quality modifications. The first step toward the modelling of the change of the water quality is to define both the pollution and the implicated chemical mechanisms.

2. Experimental study

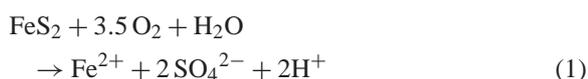
The Lorraine iron-bearing deposit, dating from the Late Lias, is made of alternating marly levels (intercalations) and ferruginous limestone (mineralised layers) [4]. Moving upwards, transition from the marly facies to the lowest mineralised facies is progressive via a ‘basal’ layer. On top of the mineralised facies, the transition into the next overlying marl intercalation occurs via a level locally known as ‘crassin’. Our experimental studies were focused on ‘marls’, which, according to Hervé’s results [10], release the largest quantity of sulphates. Thirteen samples were collected in the mine concessions, which are still being drained in the northern part of the Briey Basin. They were taken directly from the hanging walls of the layers or in the crosscuts.

A mineralogical study of these samples leads to distinguish two types of samples: ‘crassin’ and marl intercalations [8]. They are both rich in carbonate, quartz and goethite, but marl intercalations contain also pyrite, sulphates, phyllosilicates, plagioclases and microcline.

Closed reactor tests were carried out [7]. They consisted in bringing rock ($5 \text{ mm} < \varnothing < 10 \text{ mm}$) into contact with Dogger water (water supplying the mine) (Table 1) so as to characterise water–rock chemical equilibrium. The results of these experiments show that the two types of samples react differently. The marl intercalations release much more elements than the ‘crassin’. With the rock contact, the water is strongly enriched with SO_4 , Mg, Na, Mn, Ca, K and B, and, to a lesser degree, with Cl and Sr (Fig. 1).

Two reactions can explain the observed SO_4 concentrations: oxidation of pyrite and/or dissolution of

gypsum. The first reaction needs oxygen as the oxidising agent (reaction (1)) and, combined with the dissolution of carbonates, releases carbon dioxide (reaction (2)):



A continuous measurement of gas composition was conducted during a closed reactor test. Neither O_2 consumption nor CO_2 production was detected (Fig. 2), but a concentration of 23.9 mmol l^{-1} of sulphate was measured. The quantity of consumed O_2 can only explain 0.84% of the total produced sulphate. Moreover, another closed reactor test was made with desaturated water in a vacuum cell. High sulphate concentrations were observed without gaseous or dissolved oxygen. These experiments confirm that the high sulphate concentration in water during the flooding of abandoned workings is due to the dissolution of gypsum and not directly to pyrite oxidation.

3. Modelling

In order to understand the chemical mechanisms that could explain the composition of water, we built a kinetic chemical model. The formulation of the kinetics used is conventional, taking for example the following reaction:



The total reaction rate (in mol s^{-1}) is defined by the difference between the dissolution rate (v_{diss}) and the precipitation rate (v_{pcp}):

$$v_t = v_{\text{diss}} - v_{\text{pcp}}$$

$$v_t = F_g \times m(t) \times b_{\text{A}_n\text{B}} \times k_{\text{pcp}} (1 - \text{PAI}/K(T))$$

$$\text{with PAI} = (\text{A}^+)^n (\text{B}^{n-})/(\text{A}_n\text{B})$$

where F_g is a global form factor (in mol^{-1}) and $m(t)$ is the quantity of mineral at time t (in mol). The coefficient $b_{\text{A}_n\text{B}}$ (no dimension) expresses the accessibility to water of a mineral in a rock fragment. k_{pcp} is the apparent kinetic constant of precipitation (in mol s^{-1}).

Initially, we assumed standard conditions of temperature and pressure (25°C , 1 bar), as used in our

laboratory experiments. The values of $K(T)$ for each one of the reactions were taken directly from the PHREEQC thermodynamic database [12]. The activity of the minerals and the water was considered as 1, whereas the activity of the gaseous species was assumed to be equal to their partial pressure. The activity coefficient of the ions is defined by the extended Debye–Hückel equation.

Different scenarios were tested by modifying the apparent kinetic constants (Table 2). The best agreement with experimental data was obtained with a model based on 12 chemical elements (Al, C, Ca, Fe, K, H, Mg, Na, O, S, Si, and Sr), 19 minerals dissolution and precipitation reactions, 25 aqueous speciation reactions, dissolution and degassing of O_2 and CO_2 and 4 cationic exchange reactions.

These simulations reproduce the concentrations observed in water at the end of the closed reactor tests (Fig. 3).

4. Conclusions

The experimental study and the construction of a chemical model offer a better understanding of the mechanisms that control the water composition during flooding of the Lorraine iron mines.

The high sulphate concentrations result from the dissolution of gypsum. The gypsum is produced during the cutting of the mine galleries, through the oxidation of pyrite and neutralisation by carbonates. In the same way, strontium is released by the dissolution of celestite formed during the exploitation. During the workings, the local falling pH caused by pyrite oxidation favours local dissolutions of albite [9], illite and mica, and releases Mg^{2+} , Na^+ and K^+ ions. These ions fix themselves onto cationic exchange sites. During the flooding of abandoned workings, exchange reactions within Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ and H^+ occur at the surface of ferri-hydroxides and/or organic matter and control their concentrations in water. So, the production of Ca by dissolution of gypsum favours the release of Mg^{2+} , Na^+ and K^+ . The concentrations of Ca and Mg are also controlled by the precipitation of calcite and dolomite.

The concentration of Si is essentially controlled by the precipitation of kaolinite, the dissolution of chalcedony and the equilibrium with quartz.

1. Introduction

Le gisement de fer lorrain, un des plus vastes du monde, a été exploité pendant plusieurs siècles. Depuis la crise de la sidérurgie, dans les années 70, le manque de rentabilité de son extraction entraîne la fermeture progressive des mines et un arrêt des pompages d'exhaure. Cet arrêt provoque un ennoyage des travaux miniers, dont l'une des conséquences est la détérioration de la qualité de l'eau souterraine. Ainsi, l'eau des mines ennoyées du bassin ferrifère lorrain (BFL) se caractérise par de fortes concentrations en sulfate, sodium, magnésium, manganèse et bore, qui la rendent impropre aussi bien pour une utilisation industrielle qu'à l'alimentation en eau potable (AEP). Cependant, les observations réalisées sur des mines ennoyées, depuis plus de 20 ans, montrent que cette contamination tend à diminuer progressivement. Cette décroissance s'effectue à un rythme propre à chaque bassin minier, que nous nous proposons de prévoir à l'aide d'un modèle hydrochimique.

L'objet de cet article est de présenter la première étape vers la construction d'un tel modèle, c'est-à-dire l'identification des réactions impliquées dans l'évolution chimique de l'eau pendant et au-delà de l'ennoyage. À cet effet, des expériences en laboratoire ont été réalisées et un modèle reproduisant les résultats expérimentaux a été construit.

2. Travaux expérimentaux

La formation ferrifère est constituée d'une alternance de calcaires ferrugineux, le minerai exploité, et de couches moins riches en fer appelées communément « intercalaires marneux ». Ces derniers sont formés d'une succession de siltites argileuses et carbonatées s'organisant en rythmes décimétriques à pluri-décimétriques et dont la composition est alternativement plus argilo-silteuse ou plus calcaire. Le passage d'un faciès marneux au faciès minéralisé sus-jacent se fait progressivement par un intermédiaire métrique ou « pied de couche ». Un niveau de calcaire coquillier grossier, ou « crassin », sépare parfois le minerai de l'intercalaire marneux [4].

Les expériences réalisées en 1980 par Hervé [10] sur les niveaux géologiques exploités dans la concession de Valleroy, minerais et toits compris, ont mon-

Tableau 1
Concentrations des éléments majeurs dans l'eau du Dogger

Élément	pH	Conductivité (mS cm ⁻¹)	B (µg l ⁻¹)	Ca (mg l ⁻¹)	HCO ₃ (mg l ⁻¹)	Fe (mg l ⁻¹)	K (mg l ⁻¹)	Mg (mg l ⁻¹)	Na (mg l ⁻¹)	SO ₄ (mg l ⁻¹)	Sr (mg l ⁻¹)
Concentration	7,6	0,41	<20	85,5	234	<400	0,8	7,8	3,2	17,3	0,19

tré que les intercalaires marneux sont les principaux responsables de l'augmentation de la concentration en sulfate dans l'eau. Nous avons donc centré nos travaux sur ces niveaux géologiques.

Dans le secteur nord du bassin de Briey, qui n'est pas encore ennoyé, treize échantillons d'environ 30 à 40 kg ont été détachés directement au toit des couches minéralisées ou au niveau des travers bancs. Dans ce dernier cas, les échantillons proviennent donc du centre des intercalaires marneux. Plusieurs échantillons sont prélevés par couche, en des lieux distincts, dans le but d'évaluer la variabilité spatiale de la composition minéralogique au sein d'un même niveau stratigraphique. Les échantillons d'un même niveau sont distants de 0,2 à 4 km.

2.1. Étude minéralogique

Les échantillons ont fait l'objet d'une étude minéralogique complète comprenant l'observation de lames minces et sections polies au microscope à lumière transmise et au microscope à lumière réfléchie, une diffraction aux rayons X et une analyse chimique élémentaire. Une observation au microscope électronique à balayage (MEB) a également été effectuée sur quelques fragments rocheux [6].

Deux types d'échantillons ont été distingués : les « crassins » et les « intercalaires marneux » [8]. Ils contiennent tous deux des carbonates (calcite et, à moindre teneur, sidérite et dolomite), du quartz et de la goéthite. Les intercalaires marneux se caractérisent par la présence supplémentaire de pyrite, de sulfates, de phyllosilicates (chlorite ferrique, illite, kaolinite et mica), de plagioclases et de microcline. La présence de la pyrite, détectée en traces par diffraction aux rayons X, a été confirmée par l'observation de sections polies dans tous les échantillons d'intercalaire marneux. Elle se présente en amas framboïdes dispersés dans le ciment intergranulaire, sa forme la plus réactive. Des

cristaux néoformés sont visibles à l'œil nu sur les plans de fractures des échantillons d'intercalaires marneux. Une analyse chimique élémentaire et une diffraction aux rayons X ont montré qu'il s'agit de gypse.

2.2. Essais en système fermé

Afin d'étudier les équilibres chimiques qui s'établissent entre l'eau et la roche lors de l'ennoyage des mines de fer lorraines, des essais en réacteur fermé ont été réalisés [7]. Environ 0,59 kg de roche broyée (diamètre des grains inférieur à 5 mm) et 0,28 kg d'eau du Dogger (Tableau 1), qui alimente le réservoir minier, ont été introduits dans des flacons d'un demi-litre en polypropylène. Chaque essai est doublé (flacons A et B). Les flacons sont régulièrement agités manuellement pour assurer l'homogénéité du mélange. Le système A reste fermé jusqu'à ce que la conductivité électrique de la solution B se stabilise. Cette dernière étant fonction de la quantité d'ions en solution, son augmentation traduit une solubilisation des éléments de la roche. On suppose que, lorsque la conductivité se stabilise, l'équilibre chimique eau-roche est atteint. L'eau est alors prélevée dans les flacons A pour analyse par ICP-MS.

Ces essais mettent en évidence deux degrés de réactivité chimique, qui correspondent aux deux types minéralogiques d'échantillons : les crassins et les intercalaires marneux. L'eau en contact avec les crassins ne se charge que faiblement : sa composition ne dépasse les concentrations maximales admissibles (CMA) pour l'alimentation en eau potable que dans le cas du sulfate (Fig. 1). Au contact des intercalaires marneux, l'eau s'enrichit en SO₄, Mg, Na, Ca, K et B, et, dans une moindre mesure, en Sr, Mn et Cl. Quelles que soient les concentrations dans l'eau, le pH reste compris entre 7 et 8, confirmant le caractère neutre du drainage des mines de fer de Lorraine. Certains échantillons ont des teneurs en NO₃ élevées correspondant vraisemblable-

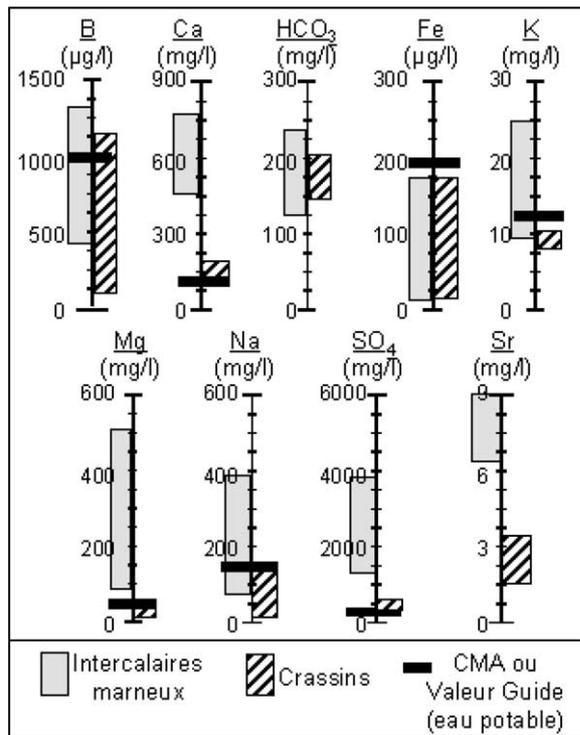


Fig. 1. Gammes des concentrations observées dans l'eau à l'équilibre avec la roche et comparaison avec les concentrations maximales admissibles (CMA).

Fig. 1. Concentrations observed in water in thermodynamic equilibrium with rocks and comparison with the Maximum Admissible Concentrations (CMA).

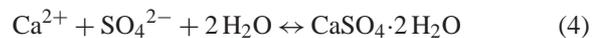
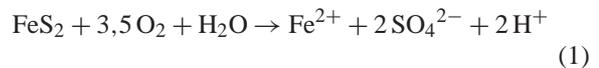
ment à des traces de l'explosif utilisé lors de l'exploitation, le nitrate-fuel composé de nitrate d'ammonium. Ces teneurs sont indépendantes des concentrations des autres éléments dans l'eau et peuvent être élevées ou faibles aussi bien pour des échantillons de crassin que de travers-banc.

2.3. Mise en évidence des réactions chimiques responsables de la mise en solution du SO₄

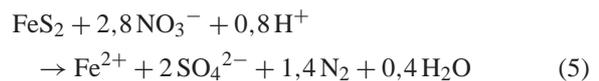
D'après l'étude minéralogique des échantillons, deux minéraux peuvent être à l'origine de la sulfatation de l'eau : la pyrite et le gypse.

Lorsque le pH de l'eau est supérieur à 7, l'oxydation de la pyrite nécessite l'oxygène comme oxydant (réaction (1)). En présence de carbonates, comme c'est le cas dans nos expériences, cette réaction s'accompagne d'une réaction de dissolution des carbo-

nates (réaction (2)) qui maintient le pH autour de 7 et déplace l'équilibre de la réaction (3) vers la production de CO₂ gazeux. C'est le drainage minier neutre (par exemple, [2,3,11, etc.]). Lors de l'exploitation minière, le milieu n'est pas saturé en eau de par les pompes d'exhaure. De ce fait, le sulfate et le calcium produits par les réactions (1) et (2) précipitent sous forme de gypse (réaction (4)) (par exemple, [2,3,5,13, etc.]) et explique l'observation, dans nos échantillons, de cristaux de gypse néoformés sur les surfaces de fracture [6]. Lors de l'ennoyage, ce gypse peut constituer une source de sulfate par dissolution dans l'eau.



La présence de nitrate dans la roche, liée à l'explosif utilisé, pourrait également conduire à une réaction d'oxydation de la pyrite (réaction (5)). Dans ce cas, un dégagement d'azote serait observé et la consommation d'ion H⁺ déplacerait les équilibres des réactions (2) et (3) vers la consommation de CO₂ gazeux :



Pour déterminer, parmi ces réactions, lesquelles interviennent dans la sulfatation de l'eau, lors de l'ennoyage, les pressions partielles d'O₂ et de CO₂ ont été mesurées en continu dans la fraction gazeuse au cours d'un essai en réacteur fermé.

Au cours de cette expérience, aucune modification significative de la composition des gaz n'a été observée (Fig. 2). La pression partielle d'O₂ ne montre aucune tendance générale et sa variation a une amplitude inférieure à 1%. La pression partielle de CO₂ décroît lentement jusqu'à être inférieure au seuil de détection de l'appareil de mesure. Les évolutions de ces pressions partielles peuvent aussi bien être liées à la dérive de l'appareil qu'à de vraies tendances.

Au terme de l'essai, la concentration de l'eau en SO₄ est de 23,9 mmol l⁻¹, ce qui correspond à une production totale dans la colonne de 160 mmol de SO₄. La réaction (1) indique que 1,75 mol d'O₂ sont consommées lorsqu'une mole de SO₄ est produite. Si

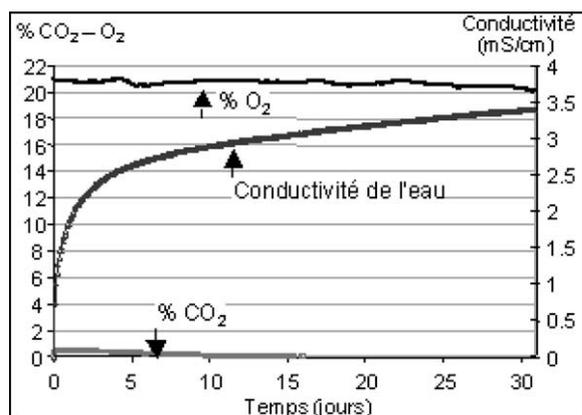


Fig. 2. Évolution de la composition des gaz lors d'un essai en réacteur fermé. La conductivité traduit la quantité d'éléments en solution, donc l'avancement de la réaction.

Fig. 2. Evolution of the gas composition during a closed reactor test. Conductivity expresses total dissolved elements, so the furtherance of the reaction.

tout le SO_4 provient de l'oxydation de la pyrite par l'oxygène, alors 280 mmol d' O_2 ont été consommées. Or, si l'on suppose qu'au début de l'essai l'eau est en équilibre avec l'atmosphère, alors le dispositif expérimental contient seulement 19 mmol d' O_2 sous forme gazeuse ou dissoute. Cette quantité d' O_2 est donc insuffisante pour expliquer la concentration en SO_4 observée selon l'hypothèse d'une oxydation de la pyrite. La variation de pression partielle d' O_2 de 1 %, variation maximale observée, ne pourrait expliquer que la production de 1,35 mmol de SO_4 par oxydation de la pyrite, soit moins de 1 % de la teneur en SO_4 observée.

Dans une seconde expérience, réalisée dans une cellule sous vide, la mise en contact d'échantillons d'intercalaire marneux avec de l'eau désaérée, dépourvue d'oxygène, a entraîné la dissolution de 21,9 mmol·l⁻¹ de SO_4 . Ceci confirme les résultats précédents et montre que l'oxydation de la pyrite n'est pas la réaction dominante productrice de SO_4 au moment de l'ennoyage. L'eau joue le rôle d'une barrière à la diffusion de l'oxygène vers les sites réactifs et l'ennoyage limite donc les réactions d'oxydation par l'oxygène.

En ce qui concerne l'oxydation de la pyrite par le nitrate, la réaction (5) implique une production d'azote. Expérimentalement, dans un système fermé, la mise en solution de 160 mmol l⁻¹ de SO_4 par oxydation de la pyrite par le nitrate aurait dû s'accompa-

gner d'une production de 112 mmol de N_2 . Cependant, la pression partielle de N_2 n'a pas été mesurée. En revanche, la consommation d'ions H^+ de la réaction (5) aurait dû se traduire par une augmentation de pH et/ou une consommation de CO_2 . Le pH étant resté compris entre 7,6 et 7,8 durant toute l'expérience, seule une dissolution de 64 mmol de CO_2 et une précipitation de calcite aurait pu fournir les ions H^+ nécessaires. Or, initialement, le dispositif ne contenait que 0,27 mmol de CO_2 . Par ailleurs, la présence de nitrate est occasionnelle dans les échantillons étudiés, et nous pouvons penser que la quantité d'explosif résiduel est faible en comparaison de la quantité de roche mise en jeu dans les zones foudroyées. Par conséquent, nous avons considéré cette réaction comme non dominante pour expliquer l'évolution chimique de l'eau.

À l'inverse de l'oxydation de la pyrite par l'oxygène, la dissolution de sulfates néoformés, comme le gypse, ne fait intervenir aucun gaz dissous. Dans les échantillons d'intercalaire marneux, la quantité totale de soufre sous forme sulfate a été déterminée par une méthode gravimétrique selon la norme NF ISO 11048. Elle est toujours égale ou inférieure à la limite de détection (= 21 mmol de SO_4 par kg de roche). Or, dans chaque essai, les quantités de gypse nécessaires pour expliquer les concentrations en SO_4 observées sont inférieures à cette limite de détection. La dissolution du gypse peut donc être considérée comme la principale réaction responsable de l'augmentation des concentrations en SO_4 lors de l'ennoyage.

2.4. Bilans de matière

Les échantillons prélevés dans la mine ont également fait l'objet d'expériences de lessivage en colonne. Chacune des six colonnes du dispositif de lessivage a été remplie avec 16,3 kg de roche broyée ($20 < \varnothing < 50$ mm) et 8 kg d'eau du Dogger, soit le même rapport en masse eau-roche que dans les essais en réacteur fermé. Dans une première étape, le système reste fermé afin d'approcher l'équilibre chimique eau-roche. Dans une seconde étape, le système est ouvert, afin d'observer l'évolution chimique en conditions de lessivage. Chaque colonne est alors alimentée à sa base par un débit de 200 ml j⁻¹ d'eau du Dogger. L'eau déborde par une ouverture située au sommet de la colonne où des échantillons, régulièrement pré-

levés, sont analysés. La conductivité et la température de l'eau dans la colonne sont mesurées en continu.

Dans les colonnes, le pH oscille entre 7,2 et 8,2. Les concentrations de HCO_3 et Si restent constantes. En revanche, la conductivité diminue progressivement jusqu'à redevenir à peu près égale, après 200 jours de lessivage, à celle de l'eau du Dogger. De la même manière, les concentrations en SO_4 , Ca, Mg, Na, K, Mn, B et Sr diminuent au fur et à mesure du lessivage, jusqu'à ce que l'eau, dans la colonne, ait une composition semblable à celle de l'eau d'alimentation du système. Par conséquent, la quantité d'éléments extractibles dans la colonne est limitée et définie par la quantité de roche totale. Dans la mine, une fois le remplissage achevé, les infiltrations d'eau atmosphérique entraîneront un lessivage similaire à celui des expériences en colonne. Si la quantité d'éléments extractibles dans ces roches est limitée, alors la pollution de l'eau provoquée par l'ennoyage doit s'atténuer naturellement au fur et à mesure du lessivage du réservoir minier.

L'extrapolation, puis l'intégration en fonction du temps des concentrations mesurées ponctuellement en sortie de colonne permettent d'estimer la quantité extractible de chaque élément dans les divers échantillons. Les masses extractibles de chaque élément, exception faite du Na, représentent moins de 10% de la quantité totale de ces mêmes éléments mesurée dans la roche. La précision des analyses étant de 5 à 10%, la variation de la composition de la roche se situe à la limite de détection des techniques mises en œuvre. Ces expériences ne permettent donc pas de déterminer directement les minéraux responsables de l'évolution de la qualité de l'eau.

3. Modélisation géochimique

Afin de représenter les réactions chimiques entre l'eau et la roche, nous avons construit un simulateur numérique qui s'appuie sur un modèle cinétique basé sur la thermodynamique chimique. Considérons une réaction de dissolution–précipitation d'un minéral A_nB , représentée par l'équation suivante :



La vitesse totale de réaction (en mol s^{-1}) est définie par la différence entre les vitesses de dissolution (v_{diss})

et de précipitation (v_{pcp}) :

$$v_t = v_{\text{diss}} - v_{\text{pcp}}$$

$$v_t = F_g \times m(t) \times b_{A_nB} \times k_{\text{pcp}} (1 - \text{PAI}/K(T))$$

$$\text{avec PAI} = (A^+)^n (B^{n-}) / (A_nB)$$

Le terme F_g (en mol^{-1}) est un facteur de forme global. Il est introduit dans le but de traduire l'influence de la surface spécifique de la roche, i.e., sa granulométrie, sur la vitesse globale des réactions. Il est ainsi fonction de la taille et donc de la masse initiale de chaque grain de roche. Toutes les expériences en réacteur fermé ont été réalisées sur des échantillons d'une même granulométrie moyenne (2,5 mm). Ce cas de figure sert de référence et correspond à $F_g = 1$. L'introduction de la masse de roche restante $m(t)$ à l'instant t , (en mol), permet de prendre en compte la variation de la surface du minéral en contact avec l'eau. Le coefficient b_{A_nB} (adimensionnel) traduit l'accessibilité du minéral A_nB dans le fragment rocheux : contrairement à F_g , qui est constant pour tous les minéraux d'un même échantillon, le coefficient b_{A_nB} est une constante spécifique à chaque minéral. La constante de précipitation k_{pcp} (en mol s^{-1}) est apparente, car elle englobe l'ensemble des mécanismes élémentaires. Elle est spécifique de chaque réaction.

L'activité des minéraux, (A_nB), comme celle de l'eau, est considérée égale à 1 (pôle pur). Celle des composés gazeux est supposée égale à leur pression partielle (gaz parfait). L'activité d'un ion dans l'eau, (A^+), est définie par : $(A^+) = \gamma_{A^+}[A^+]$, où $[A^+]$ est la concentration de l'ion A^+ en solution et γ_{A^+} est son coefficient d'activité. Pour calculer le coefficient d'activité des ions, nous avons utilisé la formulation de Debye–Hückel. Les valeurs des constantes d'équilibre $K(T)$ dans les conditions de température et de pression des expériences (25 °C, 1 bar) sont directement issues de la base de données PHREEQC [12] (Tableau 2). Dans notre modèle, les réactions de spéciation des ions dans l'eau ont une écriture cinétique. Leurs constantes k_{pcp} ont été fixées de manière à rendre compte de la grande rapidité de ces réactions par rapport à celles de dissolution–précipitation des minéraux.

Différents scénarios réactionnels ont été testés. Pour chacun, une composition minéralogique probable a été calculée en cohérence avec les données de l'étude minéralogique. Tous les minéraux identifiés en dif-

Tableau 2
Réactions introduites dans le modèle géochimique et constantes associées

Table 2
Reactions of the geochemical model and their constants

	Log $K(T)$ $T = 25\text{ °C}$	k_{pcp}	b^*
Réactions de dissolution/précipitation de minéraux			
$\text{Al(OH)}_3 \text{ (am)} \leftrightarrow \text{Al(OH)}_3$	-6,1	$8,30 \times 10^{-4}$	1
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Al(OH)}_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-18,002	$1,76 \times 10^{+3}$	1
$\text{SiO}_2 \text{ (Calcédoine)} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3,55	$1,90 \times 10^{-4}$	$0,005 < b < 3,5$
$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^-$	1,849	$1,05 \times 10^{-4}$	$0,08 < b < 4,2$
$\text{SrSO}_4 \leftrightarrow \text{Sr}^{++} + \text{SO}_4^{2-}$	-6,63	2,81	$0,1 < b < 2,2$
$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 10\text{H}^+ \leftrightarrow 5\text{Mg}^{++} + 2\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	34,58	$3,90 \times 10^{+7}$	1
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + 2\text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{++}$	3,568	$6,55 \times 10^{-3}$	1
$\text{Fe(OH)}_3 \text{ (am)} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_3$	-7,669	$8,67 \times 10^{-6}$	$0,7 < b < 3,4$
$\text{Al(OH)}_3 \text{ (am)} \leftrightarrow \text{Al(OH)}_3$	-8,79	23,7	1
$\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_3$	-13,56	$3,02 \times 10^{-10}$	1
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,58	$9,63 \times 10^{-2}$	$0,3 < b < 3,3$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{Fe(OH)}_3$	-29,128	$5,13 \times 10^{-4}$	1
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{Al(OH)}_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-20,573	$3,08 \times 10^{-3}$	1
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 1\text{H}^+ + 9\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}^+ + 3\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	-37,997	$7,39 \times 10^{+6}$	1
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 7\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{Al(OH)}_4^-$	-37,965	$8,00 \times 10^{+31}$	1
$\text{FeS}_2 + 3,75\text{O}_2 + 3,5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}^+ + \text{Fe(OH)}_3 + 2\text{SO}_4^{2-}$	211,441	$1,64 \times 10^{-203}$	1
$\text{SiO}_2 \text{ (Quartz)} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3,98	$1,89 \times 10^{-6}$	1
$\text{FeCO}_3 + 2,5\text{H}_2\text{O} + 0,25\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Fe(OH)} + \text{HCO}_3^-$	-4,621	$9,13 \times 10^{-6}$	1
$\text{SrCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Sr}^{++} + \text{HCO}_3^-$	1,058	$9,25 \times 10^{-8}$	1
Réactions de complexation des ions			
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	14	10^{+18}	1
$\text{Al(OH)}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	6,8	10^{+4}	1
$\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+$	-5,8	$6,3 \times 10^{+9}$	1
$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	-10,329	$2,1 \times 10^{+14}$	1
$\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$	-7,105	$1,27 \times 10^{+11}$	1
$\text{Ca}^{++} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaHCO}_3^+$	1,106	10^{+4}	1
$\text{Ca}^{++} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-12,78	$6 \times 10^{+16}$	1
$\text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaSO}_4$	2,3	10^{+4}	1
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	6,89	10^{+4}	1
$\text{Fe(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe(OH)}_4^- + \text{H}^+$	-9,04	10^{+13}	1
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2$	-92,38	10^{+50}	1
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-6,352	$5 \times 10^{+10}$	1
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	-9,83	$6,8 \times 10^{+13}$	1

(continued)

Tableau 2 (Continued)

	Log $K(T)$ $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	k_{pcp}	b^*
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	1,988	10^{+4}	1
$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{KSO}_4^-$	0,85	10^{+4}	1
$\text{Mg}^{++} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{MgCO}_3$	2,98	10^{+4}	1
$\text{Mg}^{++} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{MgHCO}_3^+$	1,07	10^{+4}	1
$\text{Mg}^{++} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	-11,4	$2,5 \times 10^{+15}$	1
$\text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{MgSO}_4$	2,37	10^{+4}	1
$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NaCO}_3^-$	1,27	10^{+4}	1
$\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{NaHCO}_3$	-0,25	$1,8 \times 10^{+4}$	1
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{NaSO}_4^-$	0,7	10^{+4}	1
$\text{Sr}^{++} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{SrCO}_3$	2,81	10^{+4}	1
$\text{Sr}^{++} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{SrHCO}_3^+$	1,18	10^{+4}	1
$\text{Sr}^{++} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{SrSO}_4$	2,29	10^{+4}	1
Réactions d'échange cationique			
$\text{X}_{\text{Na}} + 0,5 \text{Ca}^{++} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{X}_{\text{Ca}0,5}$	1,439	$8,55 \times 10^{-3}$	1
$\text{X}_{\text{K}} + 0,5 \text{Ca}^{++} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{X}_{\text{Ca}0,5}$	0,548	0,44	1
$\text{X}_{\text{Mg}0,5} + 0,5 \text{Ca}^{++} \leftrightarrow 0,5 \text{Mg}^{++} + \text{X}_{\text{Ca}0,5}$	1,349	$3,93 \times 10^{-2}$	1
$\text{X}_{\text{H}} + 0,5 \text{Ca}^{++} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{X}_{\text{Ca}0,5}$	-5,492	30,4	1
Réactions de dissolution/dégazage			
$\text{CO}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{CO}_2$	-1,468	3×10^{-6}	1
$\text{O}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{O}_2$	-2,96	$1,97 \times 10^{-7}$	1

* b varie d'un échantillon à l'autre pour les minéraux. Ces variations n'ont d'influence que si les réactions n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique, mais en sont proches [8].

fraction X ont été systématiquement introduits dans la composition de la roche. Les constantes de cinétiques apparentes ont été ensuite ajustées par essais/erreurs afin de reproduire les résultats expérimentaux (Tableau 2).

Le modèle chimique retenu comprend 12 éléments chimiques (Al, C, Ca, Fe, K, H, Mg, Na, O, S, Si et Sr), 19 réactions de dissolution/précipitation de minéraux, 25 réactions de complexation des ions dans l'eau, les réactions de dissolution/dégazage de l' O_2 et du CO_2 et 4 réactions d'échange cationiques. Appelo et al. [1] ont montré que des réactions d'échanges impliquant les ions Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ et H^+ pouvaient s'opérer à la surface des oxyhydroxydes de fer et/ou de la matière organique.

Ce modèle permet de reproduire le pH avec une précision de $\pm 0,1$ unité pH et les concentrations en SO_4 , Fe, HCO_3 , Mg, Si, Na, K et Sr observées dans

les expériences en réacteur fermé avec une précision de $\pm 10\%$. Les concentrations en Al simulées sont de l'ordre de $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$, soit, tout comme les concentrations mesurées, inférieures à la limite de détection de la méthode d'analyse ($= 2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$). La Fig. 3 illustre les corrélations entre les résultats analytiques et ceux obtenus par la simulation. En tenant compte des incertitudes des analyses de laboratoire, les points correspondant au SO_4 , Fe, HCO_3 , Mg, Si, Na, K et Sr se situent aux environs immédiats de la première bissectrice, ce qui traduit la bonne adéquation entre les concentrations mesurées et simulées.

4. Conclusion

En exploitant nos résultats expérimentaux et les données bibliographiques, un modèle chimique ci-

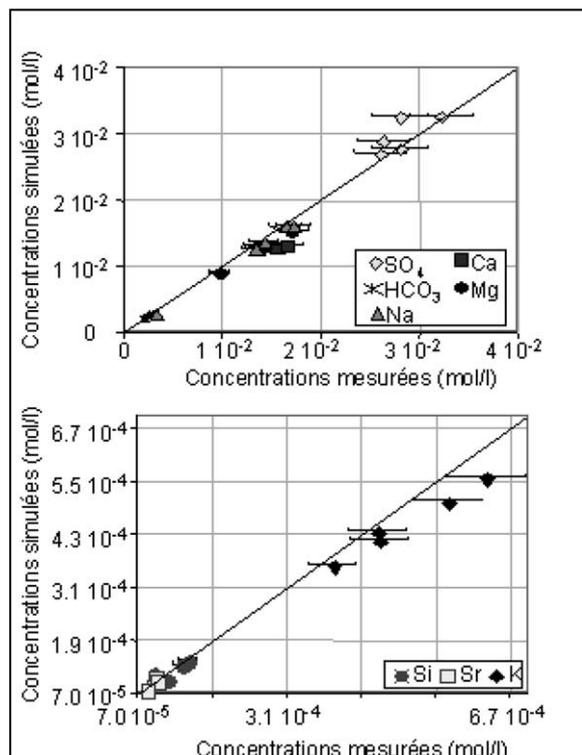


Fig. 3. Corrélations entre les concentrations simulées et calculées.
Fig. 3. Comparison between simulated and calculated concentrations.

nétique a été construit. Il permet de reproduire les concentrations en SO_4 , Ca, Mg, Na, K, Sr, B et Si observées dans l'eau à l'issue des essais en réacteur fermé. Ces résultats permettent de proposer des schémas réactionnels simples et validés par l'expérimentation, replacés dans un scénario en deux phases pour expliquer l'évolution de la chimie de l'eau lors de sa mise en contact avec les intercalaires marneux du BFL.

La première phase correspond à l'ouverture de la mine et à son exploitation, qui place le milieu en conditions oxydantes. Il y a oxydation de la pyrite. Cette réaction entraîne une dissolution des carbonates, qui conduit à la précipitation de néo-cristaux de gypse, et en moindre quantité de célestite. Les baisses locales de pH provoquées par l'oxydation de la pyrite favoriseraient les dissolutions lentes de l'albite [9], du clinocllore, du microcline et de l'illite libérant des ions Na^+ , Mg^{2+} et K^+ . Ceux-ci seraient fixés sur des sites d'échanges cationiques.

La seconde phase correspond à l'ennoyage des travaux miniers. La dissolution du gypse néoformé explique les fortes concentrations en SO_4 et Ca dans l'eau. Comme l'eau limite fortement la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites réactifs, l'ennoyage entraîne un arrêt des réactions d'oxydation dans le réservoir. La concentration en oxygène dissous est donc un facteur limitant pour les dissolutions de la sidérite et de la pyrite. La précipitation de calcite et de dolomite tend à abaisser les teneurs en Ca et Mg. Des échanges cationiques à la surface des oxyhydroxydes de fer et/ou de la matière organique [1] contrôleraient les concentrations en Na, Mg, K et Ca, et constitueraient également un tampon pH. Ainsi, l'augmentation de la concentration en ions Ca^{++} , liée à la dissolution du gypse, entraînerait indirectement une mise en solution des ions Na^+ , Mg^{++} et K^+ . La baisse de pH liée à l'équilibre calco-carbonate serait tamponnée par la fixation de H^+ sur ces mêmes sites d'échange. La concentration en Si est essentiellement contrôlée par les réactions de dissolution de la calcédoine, de précipitation de kaolinite et de dissolution/précipitation du quartz. La dissolution de célestite permet de reproduire les concentrations en Sr observées.

Ces résultats constituent une base de travail pour la construction d'un modèle hydrochimique des réservoirs miniers [6]. Un tel modèle permet d'estimer le temps nécessaire pour que les eaux du BFL reviennent à une concentration proche de la potabilité. Il nécessite un couplage aux phénomènes de transport et sera développé dans une publication ultérieure.

Références

- [1] C.A.J. Appelo, E. Verweij, H. Schäfer, A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand, *Appl. Geochem.* 13 (1998) 257–268.
- [2] D. Banks, P.L. Younger, R.T. Arnesen, E.R. Iversen, S.B. Banks, Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly, *Environ. Geol.* 32 (1997) 157–174.
- [3] P.L. Brown, R.T. Lowson, The use of kinetic modelling as a tool in the assessment of contaminant release during rehabilitation of an uranium mine, *J. Contam. Hydrol.* 26 (1997) 27–34.
- [4] L. Bubenicek, Géologie du gisement de fer de Lorraine, *Irside*, 1970, 146 p. + 1 atlas, 23 pl.
- [5] D. Charpentier, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, G. Bruno, Évolution minéralogique des argilites en zone sous-saturée

- oxydée : exemple des parois du tunnel de Tournemire (Aveyron, France) – Mineralogical evolution of argillites in dehydrated-oxidised zones : the example of the argillitic walls from Tournemire tunnel, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila 332 (2001) 601–607.
- [6] P. Collon, Évolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ, thèse, INPL, Nancy, 2003, 247 p.
- [7] P. Collon, R. Fabriol, M. Buès, Chemical evolution of groundwater due to iron mine flooding in a non-acidic producing environment, in : R. Ciccu (Ed.), Proceedings SWEMP 2002, 7–10 October, Dìgita univ., Cagliari, Italy, 2002, pp. 761–768.
- [8] P. Collon, R. Fabriol, M. Buès, Variabilité minéralogique des intercalaires marneux du bassin ferrifère lorrain. Conséquences sur la qualité de l'eau dans la mine, Colloque « Après-mine 2003 », Nancy, 5–7 février 2003, CD-Rom, 14 p.
- [9] G. Dagallier, L. Demassieux, Contrôle des teneurs en Na des eaux des mines de fer de Lorraine, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. II 314 (1992) 967–974.
- [10] D. Hervé, Étude de l'acquisition d'une teneur en sulfate par les eaux stockées dans les mines de fer de Lorraine, thèse, INPL, Nancy, 1980, 80 p. + annexes.
- [11] A.L. Mayo, E.C. Petersen, C. Kravits, Chemical evolution of coal-mine drainage in a non-acid producing environment, Wasatch Plateau, Utah, USA, J. Hydrol. 236 (2000) 1–16.
- [12] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, User Guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, US Geol. Surv. Water-Resources Investigations, Report 99–4259, 1999, 312 p.
- [13] C. Roussel, H. Bril, A. Fernandez, Evolution of sulphide-rich mine tailings and immobilization of As and Fe, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila 329 (1999) 787–794.