

TENEUR EN SULFATES DES EAUX STOCKEES DANS LES MINES DE FER DE LORRAINE (FRANCE)

Hervé, D.

ABSTRACT : Iron mining waters of Lorraine (France), especially in former drowned mines, show an amount of calcium sulphate, which is awkward as far as their use is concerned. We are looking for the origin of this mineralization, which may reach 800 mg/l in SO_4 , by observing it "in situ", by analysing its isotopes, and by systematically leaching the rocks. The results show that the sulphates come from the weathering of pyrite, which is spread in the marly top of the ore bed. The weathering starts again whenever the level of the water changes. Accumulating information is necessary for a mathematical modeling of chemical exchanges between water and rock.

RESUME : Les eaux d'exhaure des mines de fer de Lorraine (France), présentent notamment dans les anciennes mines noyées, des teneurs en sulfate de calcium qui sont gênantes lors de leur utilisation. La recherche de l'origine de cette minéralisation, qui peut atteindre 800 mg/l en SO_4 , est menée par l'observation "in situ", par analyses isotopiques, et par lixiviation systématique des roches. Les résultats montrent que les sulfates proviennent de l'altération de pyrite diffuse dans les toits marneux des couches de minerai. Il y a reprise de l'altération à chaque variation du niveau d'eau. L'accumulation des renseignements permettra la réalisation d'un modèle mathématique des échanges chimiques roche-eau.

RESUMEN : Las aguas de desagüe de las minas de hierro de Lorena (Francia) presentan especialmente en las antiguas minas inundadas, tenores en sulfato de calcio, que crean problemas en su utilización. La investigación del origen de esa mineralización, que puede alcanzar 800 mgr/l en SO_4 , se realizó por medio de observaciones "in situ", análisis isotópicos y por lixiviación sistemática de las rocas. Los resultados muestran que los sulfatos provienen de la alteración de la pirita diseminada en los techos margosos de las capas de mineral. Existe una reanudación de la alteración a cada variación del nivel de agua. La acumulación de informaciones permitirá realizar un modelo matemático de intercambio químico roca-agua.

Ecole Nationale Supérieure de Géologie. Laboratoire d'Hydrogéologie et d'Hydraulique. Boite Postale n°452. 54001 - NANCY Cédex (FRANCE)

SIAMOS-78. Granada (España)

1. Introduction

Les couches ferrifères exploitées en Lorraine font partie du Lias supérieur. Ce sont des marno-calcaires, caractéristiques d'une mer épicontinentale.

Les mines situées sous le réservoir aquifère des calcaires du Dogger ont une exhaure considérable (125 à 250 Mm³/an pour 50 Mt de minéral extrait). Une partie importante de ces eaux est utilisée par l'industrie et pour l'alimentation en eau potable (35 Mm³). L'irrégularité saisonnière des débits d'exhaure est telle qu'un stockage des eaux est nécessaire pour satisfaire les besoins des utilisateurs. Mettant à profit la fermeture de certaines mines, plusieurs réservoirs souterrains de grande dimension (de 0,8 Mm³ à 6 Mm³) ont été constitués par ennoyage des exploitations abandonnées. Cependant, il a été constaté, lors du remplissage de ces réservoirs, une dégradation importante de la qualité de l'eau, essentiellement par élévation de la dureté de l'eau (jusqu'à 100° F) et de la teneur en sulfates (jusqu'à 800 mg/l en SO₄). Ces eaux ne sont pas utilisables par l'industrie et il n'est pas souhaitable de les distribuer, bien que les sulfates ne présentent pas de danger pour la santé des utilisateurs aux teneurs observées.

L'Agence Financière de Bassin Rhin-Meuse, en liaison avec le Ministère de l'Environnement, a confié l'étude de ce phénomène au Laboratoire d'Hydrogéologie et d'Hydraulique de l'E.N.S.Géologie de Nancy. De nombreux renseignements avaient été acquis antérieurement par l'Agence de Bassin. Son service technique a, en outre, participé activement à l'interprétation des observations.

Ces travaux, non encore achevés, n'ont pu être réalisés qu'avec la collaboration des mines concernées et de l'Institut de Recherche de la Sidérurgie.

2. But de l'étude

L'étude a évidemment pour but de rechercher le moyen d'améliorer la qualité des eaux stockées dans les mines de fer. Deux approches différentes ont été menées simultanément :

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

b) étude expérimentale dans les laboratoires de l'E.N.S.Géologie axée sur le cas du réservoir (Valleroy), comprenant :

- recherche de l'origine du soufre par les rapports isotopiques $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$
- lixiviations systématiques des différentes roches noyées dans le réservoir

SIAMOS-78. Granada (España)

3. Observations en mine

Les eaux d'exhaure des mines contiennent en général de 150 à 250 mg/l de sulfates. On peut stocker ces eaux soit dans des galeries, creusées à cet effet ou dont l'exploitation est terminée (albraques), soit dans des secteurs dépilés, les eaux baignant alors les roches effondrées du toit des couches.

Lors du stockage de l'eau dans des albraques, le phénomène d'augmentation de la salinité n'a jamais été constaté. L'eau y a toujours un temps de séjour faible, mais des mesures ont été réalisées sur des eaux ayant séjourné pendant des années dans des puits ou des galeries noyées, situées en aval pendage : la quantité de sulfates ne s'est pas révélée importante.

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	dans un puits	secteur abandonné	31	239	7,6
	en galerie noyée	depuis	34	251	7,9
		20 ans	31	239	7,6

Tableau 1 : analyses d'eau dans la mine du Paradis

A l'inverse, des teneurs importantes ont été constatées dès le premier ennoyage de zones dépilées. Le tableau 2 illustre ces constatations.

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

Tableau 2 : salinité des réservoirs

SIAMOS-78. Granada (España)

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

Réservoirs	SO ₄ (mg/l)	
	1975	1977
Hayange Nord	815	420
Valleroy	540	375
Sainte-Marie	340	195

Tableau 3 : évolution de la teneur en sulfates

Hayange Sud :

On peut expliquer la faible teneur en sulfates du réservoir d'Hayange-Sud, pourtant situé dans des zones défilées par le fait qu'il a été noyé il y a une trentaine d'années, au cours desquelles le niveau a été maintenu constant par des apports d'eau relativement peu sulfatée des mines d'Hayange et de La Paix : les sulfates ont pu être éliminés depuis la mise en eau de ce réservoir.

Hayange Nord :

Le réservoir d'Hayange-Nord est maintenant exploité à niveau constant, mais une circulation d'eau est assurée par des apports d'eau de la mine de La Paix (150 mg/l de sulfates) en exploitation, et cela se traduit par une amélioration de la qualité de l'eau. Il semble donc qu'en l'absence de fluctuation du niveau d'eau, l'augmentation de la salinité ne se produit pas.

Angevillers :

Un grand nombre de mesures ont été réalisées sur le réservoir d'Angevillers : on s'était proposé de suivre l'évolution de la minéralisation de l'eau de ce réservoir lors de remplissages et vidanges successifs ; mais le percement, par le fond de ce réservoir, lors de travaux dans une mine voisine, a mis fin à ces mesures après la première vidange.

Toutefois, lors de cette vidange, il a été possible d'établir une corrélation linéaire significative entre le temps de séjour et la teneur en sulfates de l'eau dans le réservoir (RAMON S., 1976).

4. Etudes en laboratoire

Parallèlement à l'observation de l'extension et de l'évolution dans le temps de la salinité des réservoirs dans les mines de fer, s'est déroulé un programme d'étude dans les laboratoires de l'E.N.S.Géologie, qui avait pour buts de mieux comprendre ce phénomène et d'essayer de trouver une solution.

4.1 - Isotopes du soufre

La pyrite, susceptible de s'altérer en oxydes de fer hydratés et sulfates, peut se trouver à l'origine de la minéralisation sulfatée rencontrée dans les eaux de mines. Cette pyrite est notée à certains niveaux des couches de minerai, en particulier au pied du minerai de "couche verte", dans les toits marneux des couches et les marnes micacées, situées au-dessus de la formation ferrifère.

Or, le rapport des isotopes 34 et 32 du soufre, est caractéristique d'un milieu de dépôt. Ce rapport est modifié lors des réactions chimiques, par action bactérienne (^{34}S est moins "mobile" que ^{32}S). Par contre, l'oxydation de la pyrite en sulfate, à température ordinaire, et la mise en solution de celui-ci, n'affectent pas la composition isotopique du soufre. Des calculs thermodynamiques permettent d'estimer les rapports isotopiques dans le minerai (+ 7‰ par rapport à l'étalon de Canyon Diablo) (ARNOLD M., 1978) et dans les niveaux marneux de l'encaissant (-25 à -40‰) (SCHWARCZ H.P., 1973), à partir de la composition isotopique des sulfates marins contemporains (+ 20‰) (PILOT J., 1973).

Les résultats obtenus sur les sulfures isolés des marnes micacées sont conformes à ceux prévus par la théorie, pour un milieu marneux euxinique (tableau 4).

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

Tableau 4 : composition des pyrites dans les marnes micacées

SIAMOS-78. Granada (España)

Les résultats obtenus sur le minéral de la "Couche Verte" sont éloignés des résultats prévus ; toutefois, les échantillons 15 et 17 ont une composition isotopique proche de celle qui peut être calculée pour un milieu marin littoral (tableau 5).

Echantillon	$S^{34} S^{\circ}/\text{‰}$
12	+ 36,4
13	+ 32,4
14	+ 26,5
15	+ 10,7
17	+ 11,6
18	+ 39,6
22	+ 31,8

Tableau 5 : composition isotopique des pyrites du minéral de la "Couche Verte"

Les résultats obtenus sur des sulfates tirés d'eau ayant percolé à travers les marnes micacées et la "Couche Verte", sont en accord avec la théorie, l'eau étant initialement déminéralisée (tableau 6).

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

Tableau 6 : composition isotopique des sulfates des eaux de percolation

Des eaux ayant lessivé les toits marneux des couches ont donné des valeurs compatibles avec celles de sulfures extraits de niveaux marneux réducteurs (tableau 7).

SIAMOS-78. Granada (España)

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

Tableau 7 : composition isotopique des sulfates des eaux de percolation

L'eau arrivant au toit des marnes micacées a une composition isotopique voisine de -5 ‰ (eau de la nappe du Dogger). En comparant les valeurs données aux tableaux 4, 5, 6 et 7, et les résultats obtenus sur des eaux de mines (tableau 8), il est exclu que les sulfates proviennent de la dissolution des sulfates contemporains, gypse ou anhydrite, du dépôt des formations marneuses ou des couches minéralisées, qui auraient une composition isotopique supérieure à $+20 \text{ ‰}$. (PILOT J., 1973).

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

Tableau 8 : composition isotopique des sulfates des eaux de mine

L'explication la plus plausible est que les sulfates des eaux proviennent pour l'essentiel de l'oxydation de la pyrite, finement disséminée dans les niveaux marneux, déposés dans des milieux euxiniques.

SIAMOS-78. Granada (España)

4.2 - Essais de lixiviation

Parmi les couches étudiées, nous présentons deux exemples significatifs : marnes micacées (toit du minerai) et minerai de "Couche Verte", celui-ci étant le seul niveau exploité testé à fournir des sulfates en quantité notable.

4.2.1 : Matériel utilisé

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

L'eau est recyclée par une pompe de type péristaltique, aspirante et refoulante, travaillant par écrasement de tuyaux souples enroulés autour d'un rotor en forme de prisme droit. On peut placer sur le rotor plusieurs tuyaux à la fois. Pour un tuyau donné, le débit est constant (figure n° 1).

L'eau utilisée est de l'eau d'une source du Dogger (nappe qui alimente l'exhaure des mines de fer).

4.2.2 : Marnes micacées

Essai A

Cet essai a eu lieu avec des roches fraîches, quinze jours après leur prélèvement sur un défilage récent, avec 4 litres d'eau et 15 kilos de roches, dont l'analyse est reportée au tableau 11. Les courbes se rapportant à cet essai sont représentées à la figure n° 2.

Il a été extrait 264,5 mg de sulfates par kilo de roche.

Au cours de cet essai, l'extraction du calcium est restée très faible. Dans le diagramme triangulaire Mg-Ca-Na (figure n° 4), le point A correspond à une eau sulfatée sodique.

Essai B

Une série d'essais a eu lieu sur des marnes micacées altérées, provenant d'un défilage ancien.

L'analyse de ces marnes figure au tableau 11. Le premier essai (B) a eu lieu avec 23 kilos de roches et 7 litres d'eau. Les figures n° 2 et n° 3 permettent de comparer les résultats obtenus avec des roches fraîches (essai A) et des roches altérées (essai B).

Il a été produit 733,7 mg de sulfates par kilo de roche. L'extraction du calcium est importante et l'eau a une composition sulfatée sodique et calcique (point B des figures n° 4 et n° 6).

Figure n° 1

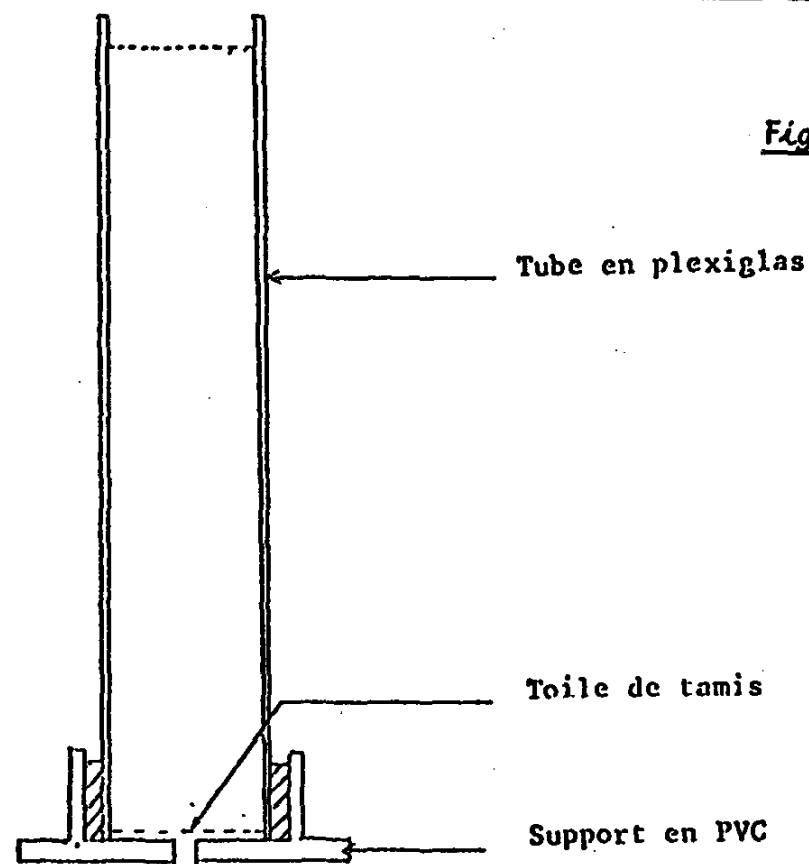


Schéma de colonnes employées à l'E.N.S.G.

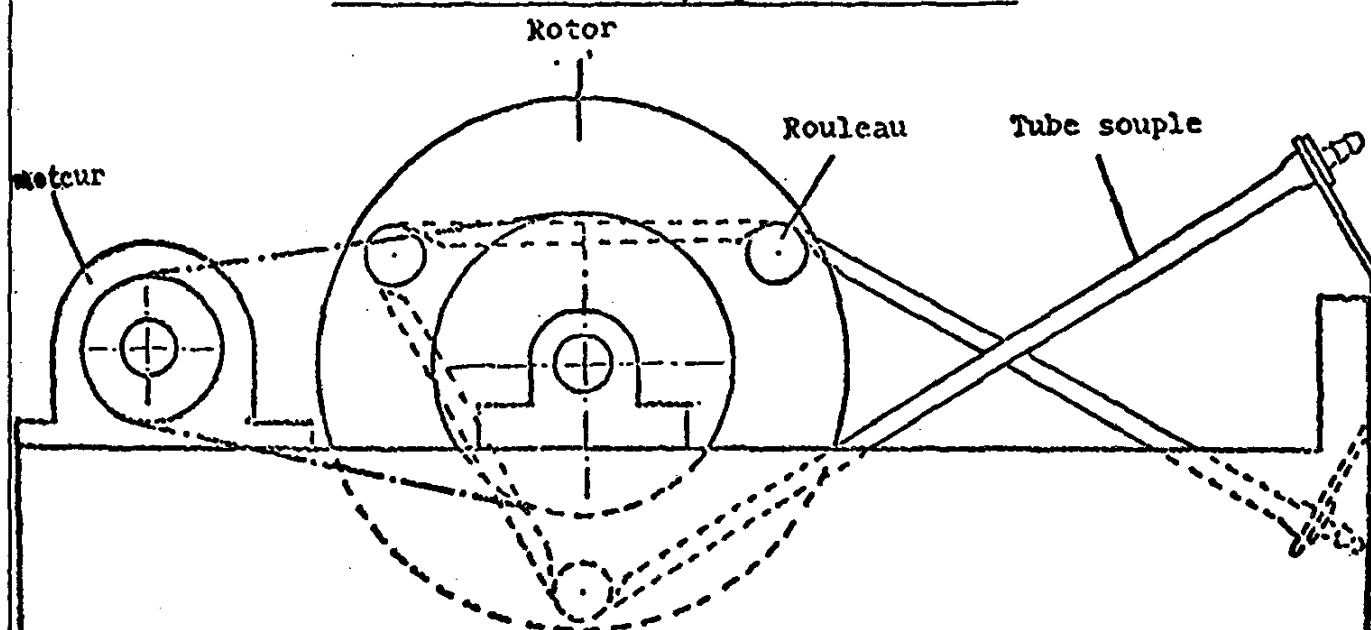
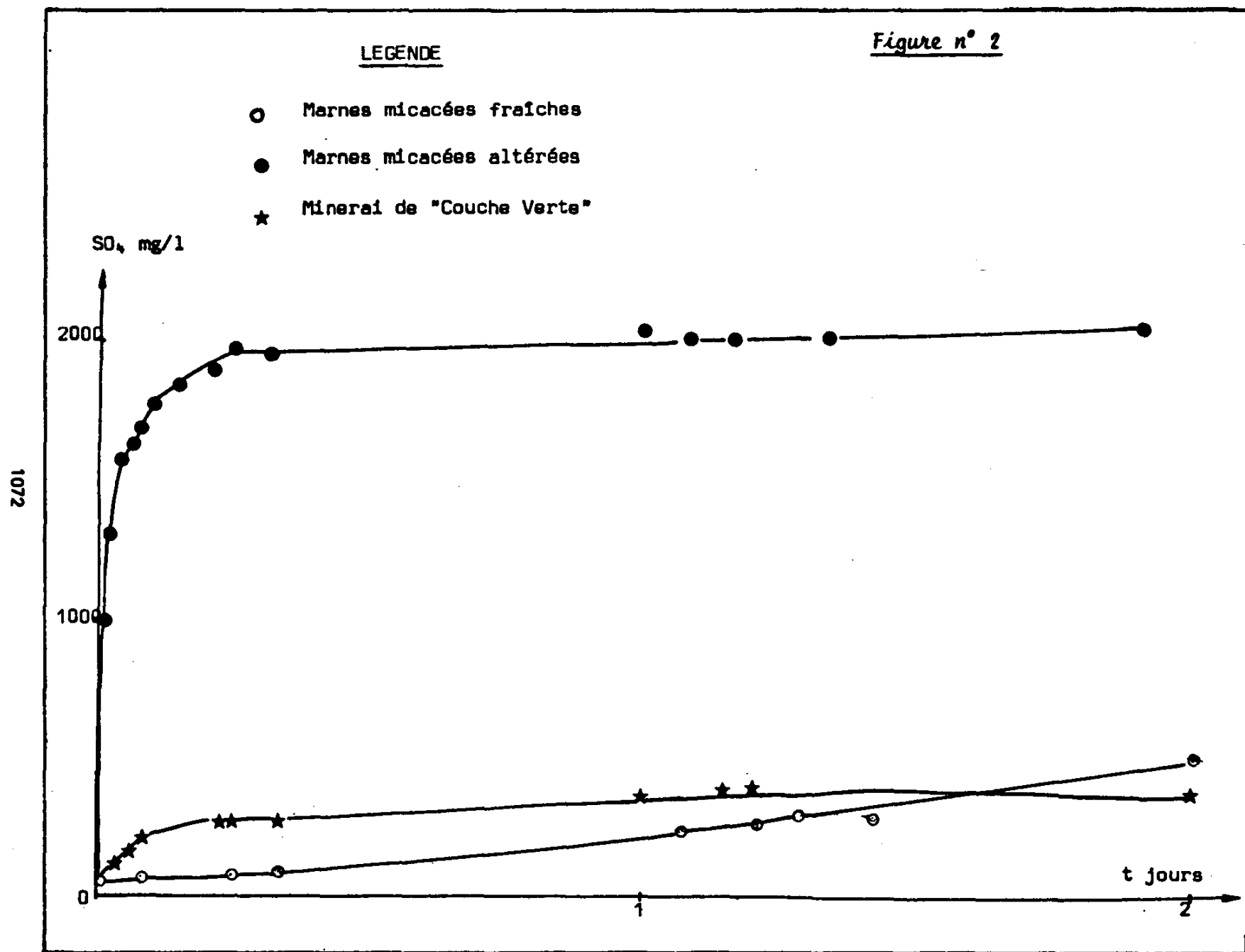
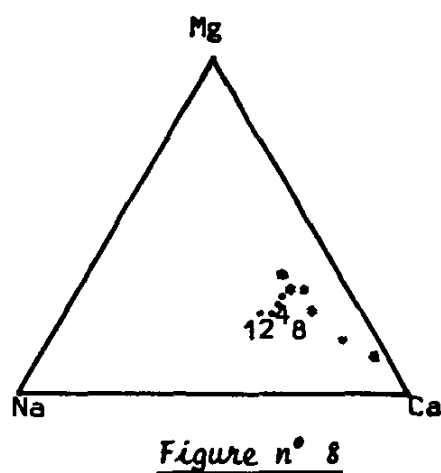
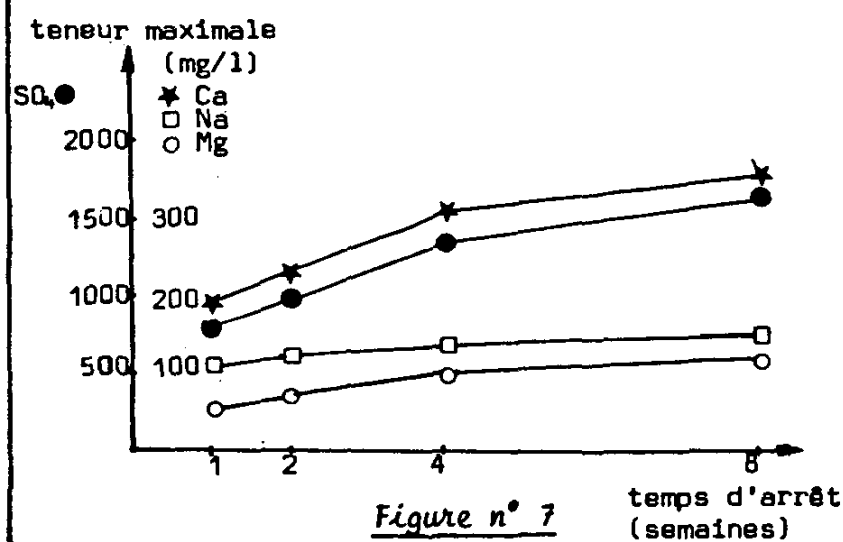
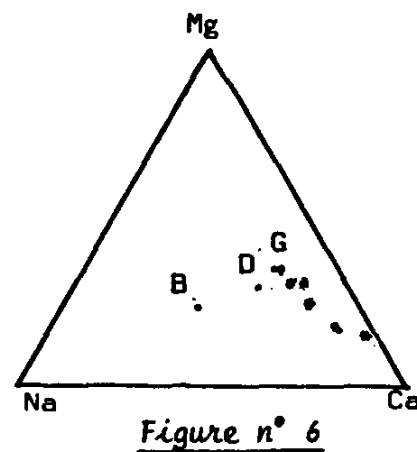
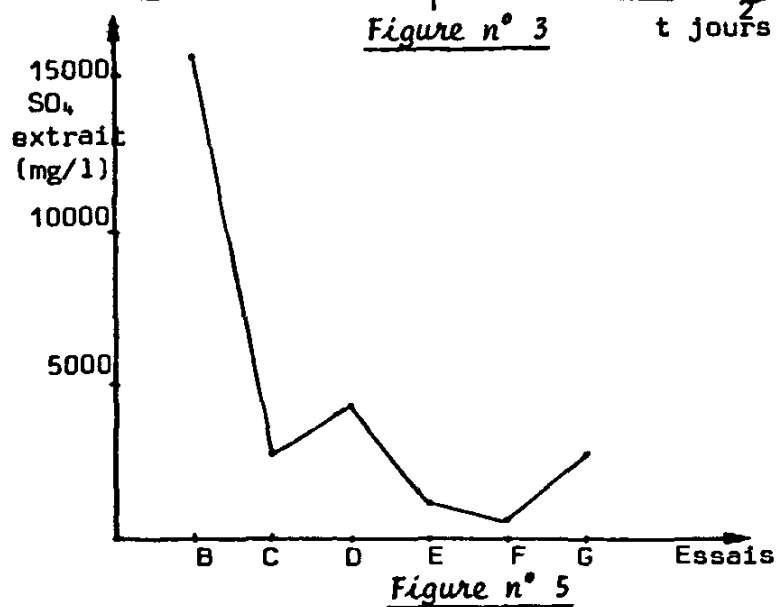
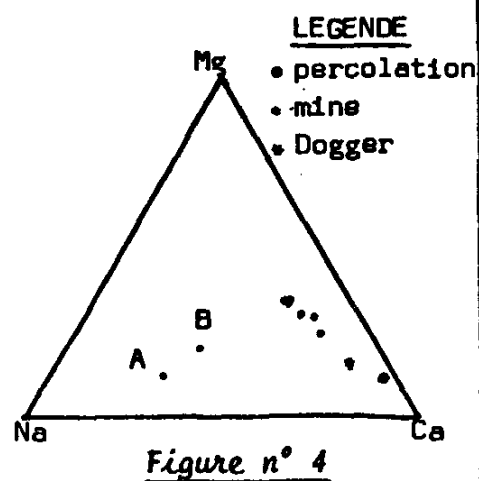
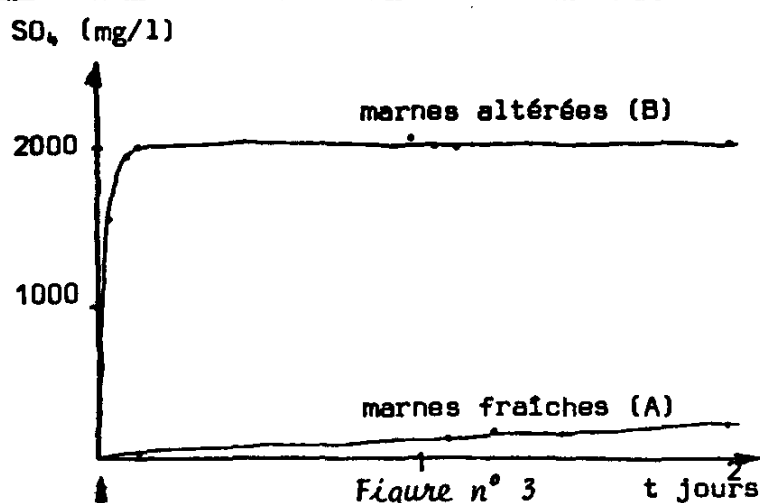


Schéma d'une pompe péristaltique de type "Delta"



SIAMOS-78. Granada (España)



SIAMOS-78. Granada (España)

Essai C

A la fin de l'essai, toute l'eau a été retirée et remplacée par 5 litres d'eau neuve. La poursuite de la lixiviation sur le même échantillon, a cette fois fourni 126 mg de sulfates par kilo de roche. La colonne a été à nouveau vidée de toute son eau.

Essai D

Ces marnes ont été conservées huit semaines dans la colonne avant d'être à nouveau reprises pour une percolation avec 5 litres d'eau neuve. On a obtenu alors 183,7 mg de sulfates par kilo et une eau plus calcique (figure n° 6).

Essais E et F

Sur le matériau précédent, deux essais ont suivi immédiatement avec 5 litres d'eau renouvelée à chaque fois. Il a tout d'abord été extrait 57,8 mg de sulfates par kilo de roche, puis 26,5 mg.

Essai G

Suite aux essais E et F, les marnes ont été retirées de la colonne et conservées dans des sacs plastiques pendant huit semaines avant d'être reprises en percolation avec 5,5 litres d'eau. Il a été à nouveau extrait 125,5 mg/kg d'échantillon. Dans un diagramme triangulaire (figure n° 6), on note encore une fois que l'eau devient de plus en plus calcique, se rapprochant de la qualité d'une eau de mine.

L'ensemble des résultats de ces essais est résumé par le tableau 9.

Essai	Volume d'eau	Poids de l'échantillon	Temps d'altération	Sulfates extraits (mg/kg d'échant.)
A	4,0 l	15 kg	2 semaines	264,5
B	7,0 l	23 kg	plusieurs années	733,7
C	5,0 l	23 kg	0	126,0
D	5,0 l	23 kg	8 semaines	183,7
E	5,0 l	23 kg	0	57,8
F	5,0 l	23 kg	0	26,5
G	5,5 l	23 kg	8 semaines	125,5

Tableau 9 : essais de percolation sur les marnes micacées

SIAMOS-78. Granada (Españo)

Cet ensemble d'essais a permis d'étudier l'influence de la durée de percolation (figure n° 2), du renouvellement de l'eau (figures n° 5 et n° 6), sur la qualité de l'eau.

Essai d'altération

Parallèlement, il a été procédé à une autre série d'essais, ayant pour but d'étudier l'influence de l'altération des marnes micacées.

Après avoir lessivé les sulfates contenus dans un échantillon de 84 kilos de marnes micacées, l'échantillon a été quarté de manière à obtenir quatre échantillons de 21 kilos qui ont été conservés pendant des durées variables, avant d'être à nouveau repris pour un essai de percolation. Le premier échantillon a été repris au bout d'une semaine d'altération, le deuxième au bout de deux semaines, le troisième au bout de quatre semaines et le quatrième au bout de huit semaines.

Les résultats de cet essai sont représentés par les figures n° 7 et n° 8 : ils montrent que l'altération des marnes micacées reprend rapidement et que l'eau devient de plus en plus calcique, lorsque le temps d'altération augmente.

4.2.3 : Minerai de "Couche Verte"

Les résultats obtenus au cours d'un ensemble d'essais réalisés sur le même échantillon de 23 kilos de minerai sont reportés dans le tableau 10.

Essai A

Ce premier essai a eu lieu avec 6,5 litres d'eau. La courbe représentant l'évolution de la teneur en sulfates de l'eau de percolation au cours de cet essai, est fournie par la figure n° 2.

L'extraction du calcium a été négligeable.

Essais B, C, D

Ces essais ont été effectués sans temps d'arrêt, en renouvelant l'eau de la colonne avant chaque essai (5 litres).

Essai E

Après l'essai D, le matériau a été conservé et une nouvelle lixiviation a donné, huit semaines plus tard, une extraction de 37,4 mg de sulfates par kilo d'échantillon, avec 5 litres d'eau. L'altération n'a donc pas repris de façon sensible.

Essai F

Il a suivi immédiatement l'essai E, après renouvellement de l'eau.

SIAMOS-78. Granada (España)

Essai G

L'essai F a été suivi d'une nouvelle période d'arrêt de huit semaines, il a été extrait 29,3 mg/kg au cours de l'essai G.

La figure n° 9, qui représente l'évolution de l'extraction des sulfates au cours de ces essais, montre que la mise en solution des sulfates est importante lors du premier essai et devient par la suite très réduite, même après des périodes d'arrêt. Sur un diagramme triangulaire (figure n° 10), l'eau obtenue reste toujours sulfatée sodique, très éloignée du pôle calcique et d'une composition d'eau de mine, même après une période d'altération.

Essai	Volume d'eau	Poids de l'échantillon	Temps. d'altération	Sulfates extraits (mg/kg d'échant.)
A	6,5 l	23 kg	1 année	126,9
B	5,0 l	23 kg	0	50,0
C	5,0 l	23 kg	0	49,1
D	5,0 l	23 kg	0	36,3
E	5,0 l	23 kg	8 semaines	37,4
F	5,0 l	23 kg	0	32,2
G	5,0 l	23 kg	8 semaines	29,3

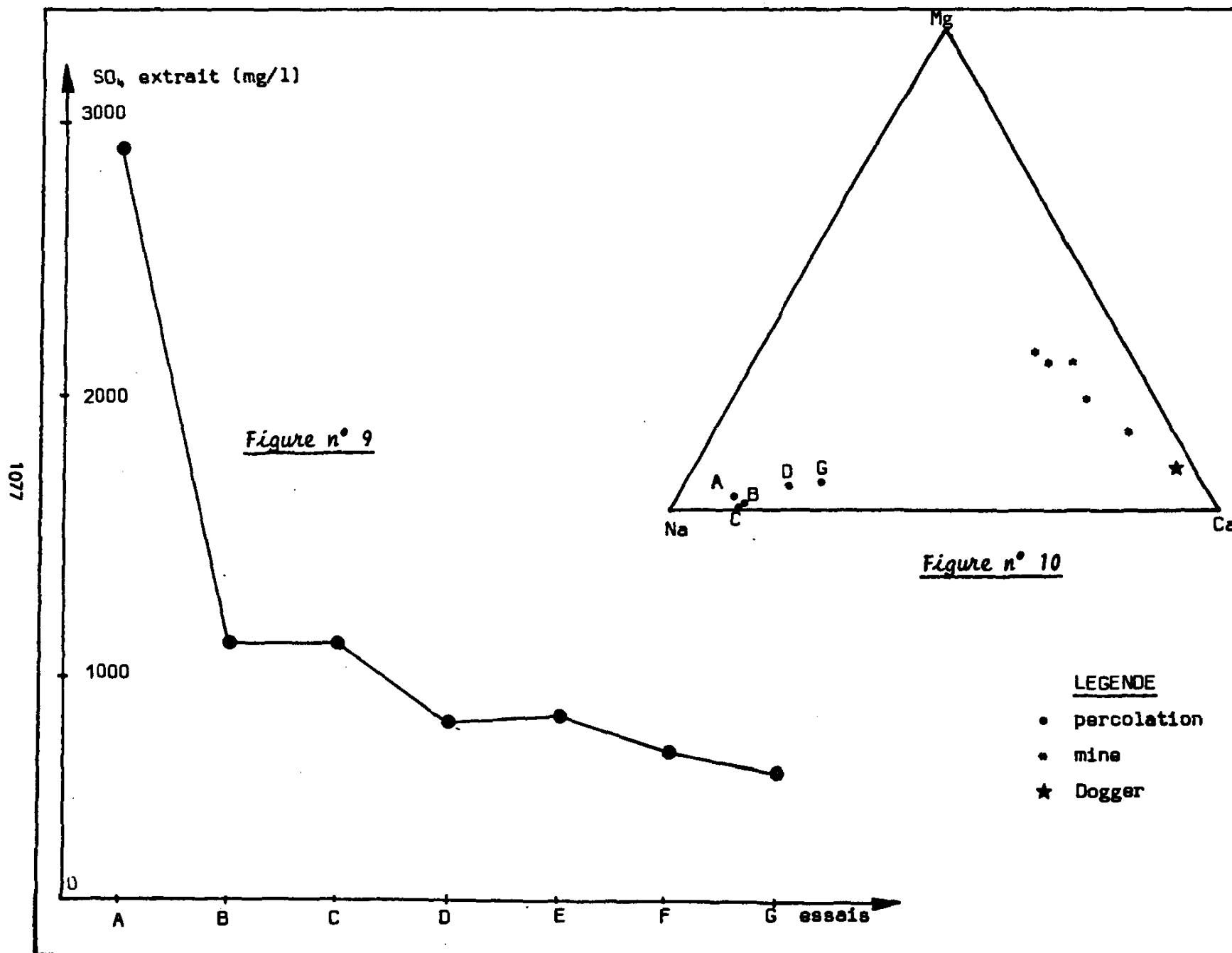
Tableau 10 : essais de percolation sur le minerai de "Couche Verte"

4.2.4 : Conclusions de ces essais

Le tableau 11 permet une comparaison des résultats obtenus avec des marnes micacées et le minerai de "Couche Verte".

Echantillon	Teneur (% poids)				Extraction après 24 h de percolation (mg)			
	S	CaO	Na ₂ O	MgO	SO ₄	Ca	Na	Mg
Marnes micacées fraîches	0,549	2,70	-	1,24	1 000	225	129	49
Marnes micacées altérées	0,491	2,18	0,345	1,49	15 050	2 506	3 409	952
Minerai de "Couche Verte"	0,060	7,15	0,152	2,05	2 509	260	2 100	39

Tableau 11



SIAMOS-78. Granada (España)

Le minerai de "Couche Verte" donne une quantité de sulfates relativement importante, mais la dureté de l'eau reste faible (11° F) et l'eau est sodique. En outre, la quantité de sulfates extraits diminue rapidement, jusqu'à une valeur faible, et l'altération n'est pas sensible après une période d'arrêt prolongée.

Au contraire, les marnes micacées altérées, qui fournissent davantage de sulfates lors du premier essai, provoquant une dureté de l'eau très élevée (121,5° F). Leur altération est sensible après une période d'arrêt, et l'eau devient alors plus calcique, comparable à une eau de mine.

Ces essais nous montrent bien que l'essentiel des sulfates provient des marnes micacées.

Les essais entrepris avec d'autres couches de minerai et d'autres toits marneux, nous ont conduits aux mêmes résultats.

5. Conclusion

Les observations en mine, l'analyse des isotopes du soufre et les résultats des essais de lixiviations, montrent clairement la provenance des sulfates rencontrés dans les eaux de mine. Ils résultent de la mise en solution des sulfates issus de l'altération de la pyrite contenue à l'état diffus dans les niveaux marneux des toit des couches et des marnes micacées, noyées dans les zones foudroyées.

Deux solutions sont envisageables pour tenter de réduire la salinité excessive de ces réservoirs :

- maintenir un niveau constant, mais en assurant un apport d'eau peu chargée en sulfates (d'une mine voisine). Ce procédé permet à la fois de délivrer une eau de qualité moyenne et d'espérer une amélioration de la qualité de l'eau par élimination progressive des sulfates qui ont pu se former pendant l'exploitation de la mine. Par ce procédé, la mine d'Hayange a réduit la dureté de l'eau de son réservoir Nord.

- vider le réservoir à plusieurs reprises, de façon à lessiver la plus grande partie des sulfates. Cette façon de procéder, qui devait être mise en application à Angevillers, aurait permis, en outre, de comparer les résultats obtenus dans les colonnes de lixiviation sur les vitesses d'altération et les observations "in situ".

L'étude va se poursuivre par l'élaboration d'un modèle mathématique sur les échanges chimiques roche-eau, grâce à l'ensemble des informations recueillies lors de cette première phase des travaux.

SIAMOS-78. Granada (España)

BIBLIOGRAPHIE

ARNOLD M., 1978 - Cristallogénèse et géochimie isotopique de la pyrite. Apport à la métallogénèse des amas sulfurés associés à un volcanisme sous-marin. Thèse d'Etat, Nancy Sciences, Géologie.

CORDIER J.P., 1971 - Etude géochimique des eaux d'exhaure, inédit.

PILOT J., 1973 - Les isotopes en géologie. Méthodes et applications. Paris 1974, Doin Ed.

RAMON S., 1976 - Salinité de l'eau dans le réservoir de la mine d'Angevillers, inédit.

SCHWARCZ H.P. and BURNIE S.W., 1973 - Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratio in clastic rocks. Berlin, 1973, Mineral Deposita, vol. 8, pp. 264-277.