

Soutenance le
20 Mars 2013

Sites et Sols pollués

Le cas de la mine de Saint Laurent le Minier

Modélisation du devenir de métaux sur un site pollué



Master 2 Géoressources & Environnement

Parcours Risques

Université Bordeaux III – Institut EGID

Anaïs Daudet

Nicolas Luzé



Sommaire

Introduction.....	4
Contexte environnemental et historique	5
A/ Contexte géographique	5
B/ Contexte géologique	6
C/ Contexte hydrogéologique et hydrologique	10
D/ Contexte climatique.....	11
Températures (Source Rapport Provisoire TESORA et EAUGEO) :	11
Précipitations (Source Rapport Provisoire TESORA et EAUGEO) :	11
E/ Contexte Historique	13
F/ Comportement des métaux.....	18
Zinc (Zn)	18
Plomb (Pb)	19
Cadmium (Cd)	19
Pollution mixte : Zn-Cd- Pb	20
Analyses des données et expériences en laboratoire.....	21
A/ Interprétation des données extérieures	22
B/ Expériences de laboratoire	24
Protocole de lixiviation.....	24
Interprétation des données ICP	25
C/ Rayons X	34
Modélisation	36
Modélisation géochimique : logiciel PHREEQC.....	36
Modélisation analytique	42
Définition des différents paramètres :	43
Approches de modélisation	47
Conclusion	51
Bibliographie.....	52
ANNEXES.....	55

Liste des figures

Figure 1 : Localisation géographique de Saint-Laurent-Le-Minier (Source : Google Map).....	5
Figure 2 : Carte géologique du secteur d'étude (Source : site internet Infoterre)	6
Figure 3 : Carte géologique locale (Source : Rapport BRGM)	7
Figure 4 : Coupe géologique locale (Source : Rapport BRGM).....	8
Figure 5 : Localisation des terrils et piézomètres 1, 2 et 3 (Source : Rapport préliminaire du bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès)	9
Figure 6 : Cartographie des cours d'eaux au niveau de la zone d'étude (Source : site internet Infoterre)	10
Figure 7 : Localisation des stations météo (Source : site internet Infoterre).....	12
Figure 8 : Tonnage des extractions minières. (Source : Rapport BRGM)	16
Figure 9 : Photographie aérienne de la zone d'étude en 1946 (Source : site internet Géoportail)	17
Figure 10 : Photographie des échantillons reçus au laboratoire ENSEGID	21
Figure 11 : Photographie du broyage des échantillons	24
Figure 12 : Photographie de l'ICP-MS	25
Figure 13 : Graphes des concentrations en Plomb sur lixiviats au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur.....	26
Figure 14 : Graphes des concentrations en Zinc sur lixiviats au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur.....	27
Figure 15 : Graphes des concentrations en Cadmium sur lixiviats au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur	28
Figure 16 : Graphes des concentrations en Arsenic sur lixiviats au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur.....	29
Figure 17 : Graphes des concentrations en ETM sur lixiviats au niveau des Pz 5 en fonction de la profondeur	30
Figure 18 : Graphe des concentrations en éléments dissous (Zn et Pb) suivant les conditions atmosphériques.....	39
Figure 19 : Schéma simplifié du premier modèle réalisé sur PHREEQC	41
Figure 20 : Schéma simplifié du milieu étudié	44
Figure 21 : Graphe de représentation du coefficient de partition pour le Zinc.....	45
Figure 22 : Graphe de représentation du coefficient de partition pour le Plomb.....	46
Figure 23 : Représentation de quelques coefficients de partitions (Source : Chimie et pollutions des eaux souterraines, O. Atteia)	47
Figure 24 : Première approche de modélisation pour les concentrations en Zinc	48

Figure 25 : Deuxième approche de modélisation pour les concentrations en Zinc 49

Liste des tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif du comportement des trois éléments Zn/Pb/Cd	20
Tableau 2 : Concentrations des différents éléments dans les prélèvements Schistes et SLM	32
Tableau 3 : Comparaison des analyses sur lixiviats entre les laboratoires WESSLING (T6) et ENSEGID (Pz 1, 2 et 3)	32
Tableau 4 : Tableau synthétique des analyses aux Rayons X.....	34
Tableau 5 : Paramètres utilisés pour la première approche de modélisation.....	48
Tableau 6 : Paramètres utilisés pour la deuxième approche de modélisation.....	49

Liste des annexes

ANNEXE 1 : Coupes synthétiques des piézomètres

ANNEXE 2 : Résultats des analyses effectuées par le bureau d'étude TESORA

ANNEXE 3 : Résultats des analyses au laboratoire ENSEGID

ANNEXE 4 : Spectres indexés des analyses RX

Introduction

Au cours du Master 2 de Géoingénierie et Développement de l'Institut EGID, un bureau d'étude doit être réalisé durant 3 mois. Celui qui suit traitera d'un cas particulier de Sites et Sols Pollués. En effet, il s'agit de l'ancien site minier de Saint-Laurent-Le-Minier dans le département du Gard (Sud Est de la France).

Au cours de ces 3 mois, différentes étapes seront réalisées afin de mener à bien la mission qui a été donnée : dans un premier temps, il s'agira de bien prendre en main le sujet en réalisant une étude bibliographique en visant l'historique du site ainsi que son fonctionnement et les gîtes métallifères visés. Ensuite, une partie sera consacrée aux réalisations d'expériences en laboratoire suivant plusieurs protocoles expérimentaux accompagnés d'observations et d'interprétation de résultats et pour clore l'étude, une partie consacrée à la modélisation.

Contexte environnemental et historique

A/ Contexte géographique

Saint-Laurent-Le-Minier est une ville qui se situe dans la région du Languedoc Roussillon et plus précisément dans le département du Gard (Figure 1). La commune se situe à environ 40 km au Nord/Nord-Est de Montpellier et 50 km à l'Est/Sud-Est.



Figure 1 : Localisation géographique de Saint-Laurent-Le-Minier (Source : Google Map)

B/ Contexte géologique

Le département du Gard est divisé en deux par une faille (orientée Nord- Ouest/Sud- Est). La principale est surnommée faille des Cévennes et le site se situe pratiquement le long de cette faille normale. A l'ouest de la faille, les terrains sont anciens, cristallins et métamorphiques et à l'Est, des terrains récents à dominante calcaire.

La région est drainée par l'Hérault, coté Ouest, qui est le principal cours d'eau avec ses affluents (Vis et Rieutord) et le Vidourle et le Gardon, affluent du Gard à l'Est.

A une échelle plus locale :

Le site minier est basé dans la ville de Saint-Laurent-Le-Minier et se situe dans le coin des Malines (district plombo-zincifère). Elle est située dans la partie méridionale du Massif central à l'extrémité sud des Cévennes.

La carte géologique ci-dessous (Figure 2) permet de voir plus en détail la géologie du secteur de l'étude. Le site se situe sur la zone faillée en bordure Est du Horst de Saint-Bresson.

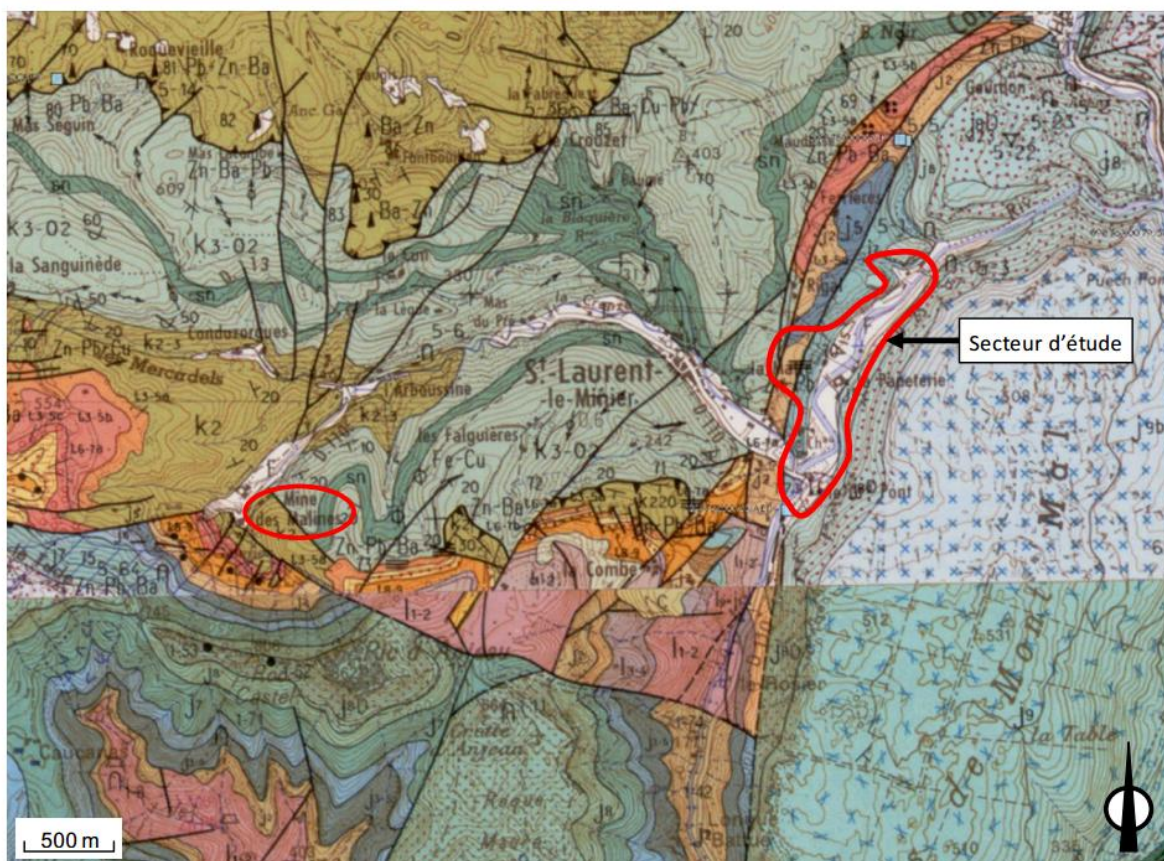


Figure 2 : Carte géologique du secteur d'étude (Source : site internet Infoterre)

D'après cette carte et la notice de la carte géologique du Vigan, les formations présentes sur ce secteur sont les suivantes :

- En fond de vallée, des alluvions récentes (F, en blanc), essentiellement constituées de gros blocs et de galets, et plus localement de sables et graviers dans les zones calmes des berges ;
- En bas de versant, en rive gauche, des calcaires fins en bancs du Kimméridgien inférieur, gris bleutés, devenant crème lorsqu'ils sont oxydés (J7, bleu ciel sur la carte) ;
- En haut de versant, en rive gauche, des dolomies massives ruiniformes du Bathonien, grises, grenues, de teinte jaune lorsqu'elles sont oxydées (J2, en orange clair sur la carte). C'est la roche-mère des minerais exploités aux Avinières ;
- A la même altitude, toujours en rive gauche, des marnes grises et des calcaires marneux de l'Oxfordien moyen (J5, en bleu-roi sur la carte) ;
- En rive droite, les calcaires massifs du Kimméridgien supérieur constituent l'assise du Mont Mal (J8) ; ils sont surmontés par les calcaires du Portlandien (J9).

Des représentations plus précises de la géologie au niveau des zones de minéralisations ont été réalisées par le BRGM. La Figure 3 ci-dessous illustre bien la singularité de la zone d'étude. La localisation des sondages réalisés (Terrils étudiés) par le bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès y sont également représentés.

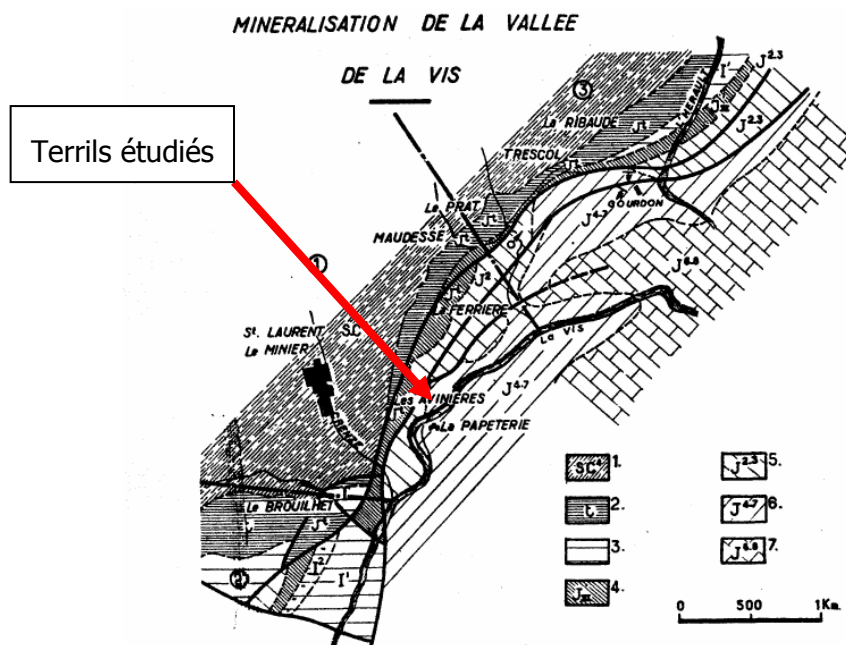


Figure 3 : Carte géologique locale (Source : Rapport BRGM)

La coupe géologique Ouest-Est (Figure 4) qui en découle permet de mieux comprendre la particularité des terrains présents au niveau des terrils résultants de l'exploitation des minerais.

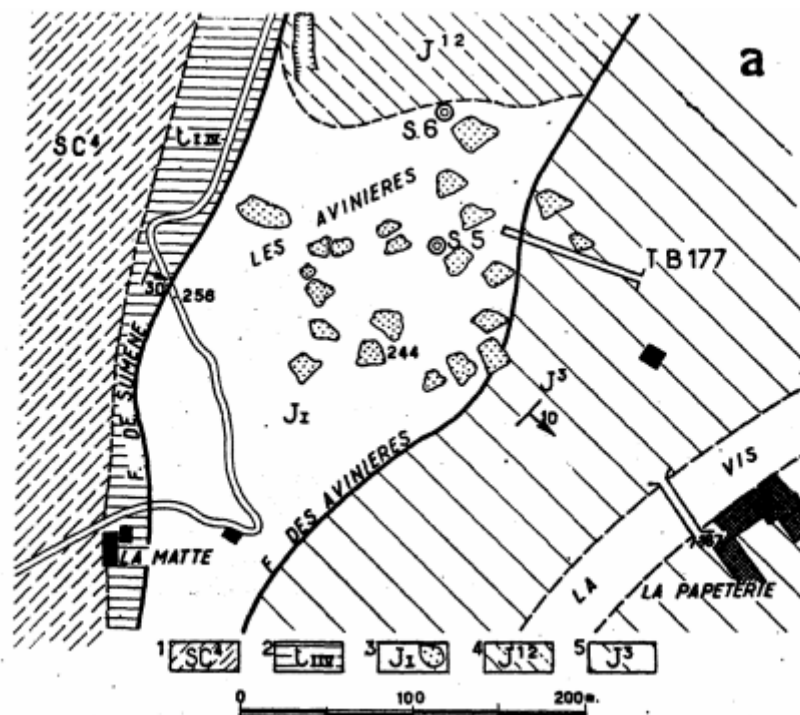


Fig. n° 112 - a) - Schéma cartographique des travaux des Avinières. 1 - Schistes acado-ordoviciens. 2 - Conglomérat dolomitique de la base du Trias. 3 - Bathonien et terrils d'exploitation ancienne. 4 - Marno-calcaires callovo-argovien. 5 - Calcaires marneux rauraciens.

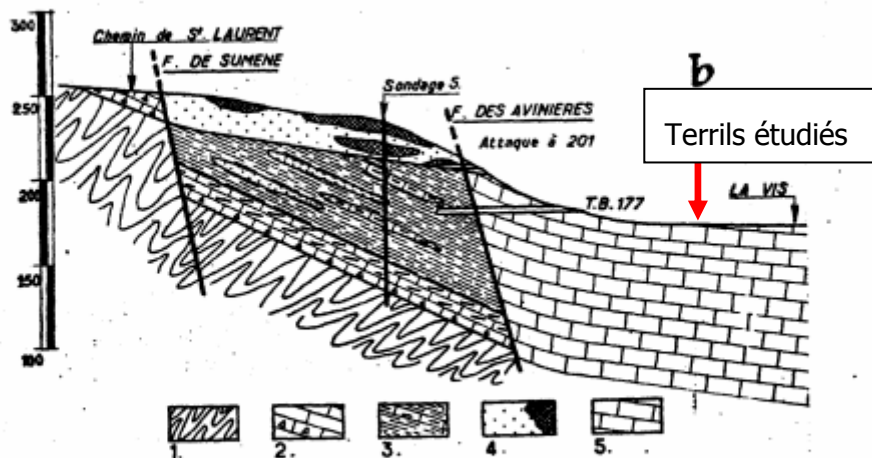


Fig. n° 112 - b) Coupe des travaux passant par le sondage n° 5 et le travers banc 177. 1 - Schistes acado-ordoviciens. 2 - Conglomérat dolomitique et dolomie du Trias inférieur. 3 - Dolomie bathonienne et amas calaminaires. 4 - Marnes noires et lentilles gréseuses et dolomiques interstratifiées du Trias supérieur. 5 - Calcaires rauraciens.

Figure 4 : Coupe géologique locale (Source : Rapport BRGM)

Les terrils (chargés en métaux) sont déposés sur la couche de calcaires rauraciens (n° 5). La localisation des sondages au niveau des terrils est représentée sur la Figure 5.



Figure 5 : Localisation des terrils et piézomètres 1, 2 et 3 (Source : Rapport préliminaire du bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès)

Les coupes des sondages réalisés par le bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès (ANNEXE 1) montrent précisément les différents niveaux lithologiques au niveau de la zone d'étude. Dans ce rapport, ce sont principalement les piézomètres 1, 2 et 3 qui nous intéressent car leurs implantations sont localisés à proximité des zones d'extractions et d'exploitations des minerais. Les différentes successions lithologiques simplifiées sont les suivantes :

- de 0 à 4 m : terrils ;
- de 4 à 9,2 m : alternance d'alluvions fluviales ;
- de 9,2 à 16 m : calcaires fins.

Le comportement des métaux principaux (Zinc, Plomb et Cadmium) devra donc être ciblé sur les milieux alluvionnaires et carbonatés. Cette partie sera développée après la définition du contexte environnemental (hydrogéologie, hydrologie, climatologie et historique).

C/ Contexte hydrogéologique et hydrologique

A ce jour de rédaction, aucune étude hydrogéologique précise n'a été réalisée au niveau de la zone d'étude.

Au niveau du site, la première nappe rencontrée est la nappe libre contenue dans les alluvions et calcaires rauraciens. Aucune connaissance du sens d'écoulement de la nappe n'est cependant précisée.

Point important : Une centrale électrique (barrage) est présente en aval du cours d'eau passant à proximité de la zone d'étude. Celle-ci doit donc avoir une influence sur le niveau du cours d'eau en lui-même et donc par conséquent sur le niveau de la nappe au niveau de la zone d'étude.

Plusieurs cours d'eau sont présents à proximité de la zone d'étude (Figure 6).

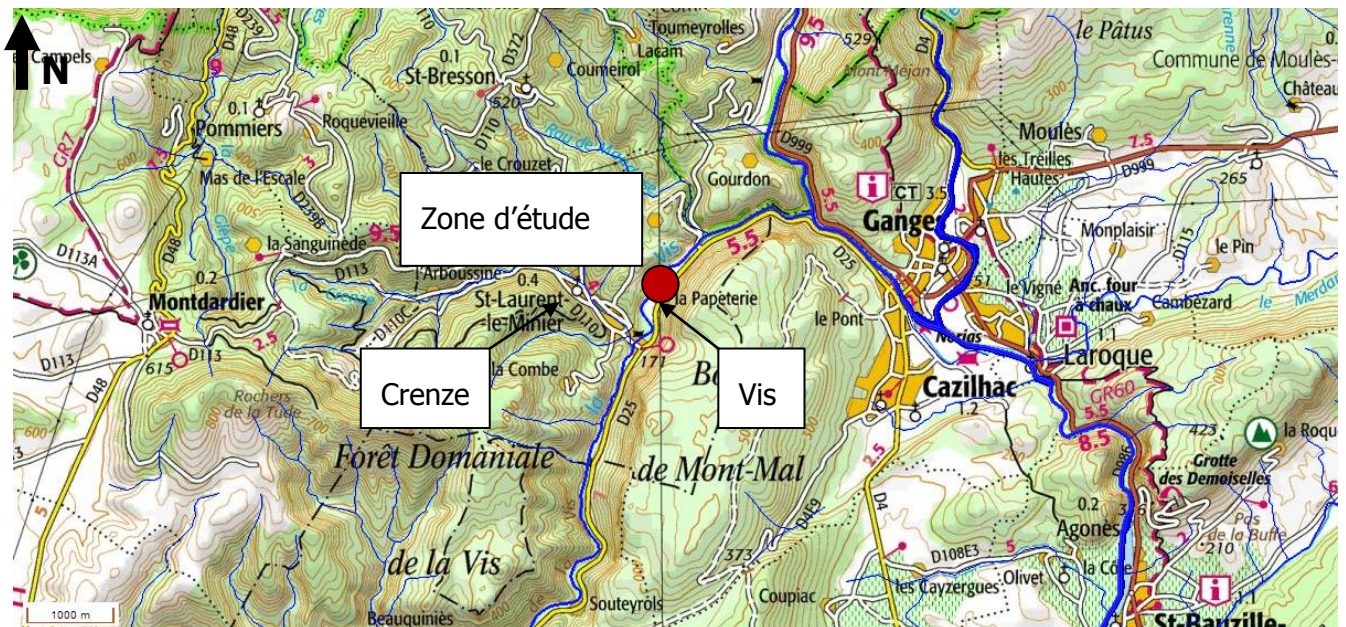


Figure 6 : Cartographie des cours d'eaux au niveau de la zone d'étude (Source : site internet Infoterre)

D/ Contexte climatique

La région Languedoc-Roussillon bénéficie d'un climat de type méditerranéen qui devient progressivement montagnard lorsque l'altitude augmente. Il se caractérise par de fortes précipitations aux équinoxes (surtout en automne) et une sécheresse estivale parfois importante. Les Cévennes sont sujettes à des épisodes cévenols : ce sont des pluies diluviennes accompagnées d'orages très localisés parfois stationnaires sur quelques heures, voire quelques jours. Elles sont principalement dues à la rencontre entre l'air froid venant de l'océan Atlantique touchant par l'ouest les sommets des Cévennes et l'air chaud et humide du sud remontant de la mer Méditerranée. En hiver, les chutes de neige peuvent y être très importantes, plus d'un mètre sur 24 heures.

Températures (Source Rapport Provisoire TESORA et EAUGEO) :

Les données de la station du Lycée du Vigan (Figure 7) (pas de données bibliographiques disponibles à Saint Laurent le Minier) montrent sur la période 2006 – 2012 :

- la température moyenne annuelle est voisine de 21 °C ;
- les températures moyennes mensuelles dépassent 20°C 2 à 3 mois par an, et sont inférieures à 10°C 3 à 5 mois par an ;
- les températures maximales dépassent régulièrement les 35 °C, et les températures minimales enregistrées sur la période descendent toutes les années en dessous de -5°C ;
- il y a entre 40 et 65 jours de gel par an.

Précipitations (Source Rapport Provisoire TESORA et EAUGEO) :

Les relevés pluviométriques quotidiens (communiqués par M. DELMOT – pluviomètre manuel situé au Mas des Avinières à proximité du site), sur la période 2001 – 2012, sont reportés sur le tableau page suivante (pluviométrie mensuelle).

Ces relevés permettent calculer une moyenne annuelle de précipitations de 1 431 mm, un minimum annuel de 866 mm en 2005 et un maximum de 1 998 mm en 2008.

Les moyennes mensuelles estivales sur la période sont inférieures à 50 mm en juillet et août, et supérieures à 220 mm en octobre et novembre.

Le maximum journalier relevé a été de 256 mm le 03/11/2011, et le maximum mensuel de 697 mm en novembre 2011.

A titre de comparaison, les données pluviométriques enregistrées à la station météo du Lycée André CHAMSON du Vigan (altitude 245 m – données 2006 – 2012 disponibles sur le site internet du Lycée) font apparaître pour l'année 2011 une pluie journalière maximale de 227 mm (le 3/11/2011), un maximum mensuel de 525 mm en novembre et un cumul annuel de 1 336 mm.



Figure 7 : Localisation des stations météo (Source : site internet Infoterre)

E/ Contexte Historique

L'enquête historique a permis de mettre en évidence les principaux faits suivants concernant les activités minières exercées sur le secteur de Saint-Laurent-Le-Minier :

Les premières mines semblent remonter à l'âge du bronze pour le cuivre. Durant l'Antiquité, les romains ne connaissant pas la métallurgie du zinc. Ils faisaient un alliage avec du cuivre pour obtenir de *l'orichalque*, métal ressemblant beaucoup à l'or. Les mines furent exploitées au Moyen Âge (origine du nom de St-Laurent-le-Minier), l'existence de ces mines est prouvée par les souterrains ou galeries taillés dans la roche. D'autres minerais comme le cuivre, le plomb argentifère, le fer, le zinc ont été extraits et traités sur St-Laurent.

Les premiers « vrais » travaux miniers du secteur ont débuté vers 1874 ; on distingue deux principaux lieux distincts destinés à l'exploitation : les Malines et les Avinières

Les Malines

Gîte métallifère exploité : minéralisation du Bathonien sous forme oxydée et sulfurée/ calcaire dolomitique venant directement sur le Trias

La Société des Mines des Malines exploite un gros amas calaminaire au lieu-dit de « La Maline », sur la commune de Montdardier, entre 1879 et 1934 :

Les minerais exploités sont des calamines plumbeuses, des terres calaminaires, des blendes plumbeuses, des terres plumbeuses et des galènes argentifères. Ils étaient grillés dans des fours de calcination (vestiges en contrebas du terril des Avinières) ;

Les minerais, descendus aux ateliers du bord de la Vis grâce aux bouviers, étaient enrichis et expédiés à la gare de Ganges.

Deux périodes d'exploitation sont recensées entre 1875 et 1881, puis entre 1884 et 1914. Le secteur des Avinières faisait partie des lieux où des travaux d'exploitation étaient réalisés.

Dans les années 50, le secteur du hameau de la Papeterie est utilisé uniquement via l'usine de lavage de minerais. Le terril des Avinières ne sera plus exploité.

Novembre 1988 : la Société Minière et Métallurgique de Pennaroya devient METALEUROP SA. Le gisement de la mine des Malines est exploité jusqu'en 1991.

En 1995, il y a cessation d'activité de la mine des Malines. S'en suivent les arrêtés préfectoraux de 1995 et 2000 qui prescrivent à METALEUROP SA des mesures de traitement et de suivi, des eaux en particulier.

Les Avinières

Gîte métallifère exploité : Bathonien dolomitique en brèche correspondant à un ancien faciès de haute énergie à oolithes et entroques. Surface de la formation minéralisée.

Smithsonite, cérusite, oxyde de fer.

Deux périodes d'exploitation majeures des Avinières sont connues : de 1875 à 1881, puis de 1884 à 1914. Des fours à calciner étaient présents en rive gauche de la Vis, au pied des Avinières.

Courant 1939, des travaux d'obturation ont été effectués dans le cadre de la renonciation de la concession par la Société anonyme des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille Montagne.

Dans son rapport, BURGEAP indique également que le gisement était surtout exploité à ciel ouvert d'après un rapport de l'Ingénieur des Mines accompagnant le dossier de renonciation : « de grands travaux extérieurs ont été faits en vue de cette exploitation qui comprenait un plan incliné automoteur au bas duquel avaient été établis deux fours de calcination et un chemin de fer reliant ces fours aux bâtiments d'une ancienne papeterie située sur la rive droite de la Vis ».

Ces différentes informations laissent supposer que des opérations de tri manuel et/ou de grillage étaient effectuées au droit des Avinières.

L'usine de grillage

Les ateliers de la Papeterie

En 1892, le hameau de la Papeterie était intitulé les « Ateliers de la Papeterie » et y étaient implantés un atelier de préparation avec 4 fours à réverbères, puis un autre en 1895 en remplacement des 2 fours installés aux ateliers de la Meuse (soit 5 fours) ; 2 fours à cuve pour la calcination qui seront éteints en 1895.

Un atelier de fabrication de sacs d'expédition était sur place pour le transport des minerais. Une écurie pour la cavalerie de la mine destinée aux transports et aux déplacements de la direction également. Ces « Ateliers de la Papeterie » permettaient le départ des minerais marchands vers la gare SNCF de Ganges.

Les ateliers de la Meuse

Cet ensemble d'ateliers date de 1887.

En 1892, les installations suivantes étaient présentes :

- Un atelier de grenaille composé de 3 trommels déboueurs, 6 lavoirs, 2 fours à réverbères arrêtés en 1895 et de plusieurs concasseurs ;
- Un atelier de schlamms installé en 1891, composé de 6 tables tournantes, de 2 concasseurs et de 6 lavoirs ;
- Un magasin pour approvisionnement ;

- Un atelier composé de 2 forges, d'une tour, d'une scie circulaire et de 2 établis de menuiserie.

En 1895, une voie ferrée permettait de relier les ateliers de la Meuse aux ateliers de la Papeterie, où les minerais étaient mélangés et transformés. Un jardin potager, implanté à l'arrière des ateliers de la Meuse, permettait de produire des légumes pour la cavalerie de la mine.

Les laveries de minerais

La laverie de la Papeterie

En 1902, la Société des Mines des Malines est autorisée à exploiter une laverie pour traiter les minerais sulfurés issus des niveaux inférieurs de l'exploitation de la mine des Malines. Cette laverie est implantée au n°23 du Plan quartier de la Papeterie et est intégrée aux installations déjà existantes.

En 1904, un rapport de l'inspection du travail indique que les minerais mixtes, venant du séchage réalisé sur le carreau de la mine des Malines, sont traités aux ateliers de Saint Laurent Le Minier : La grande laverie de la Papeterie où sont effectués les traitements des minerais sulfurés (séparation de la blende, de la galène et de la pyrite) ; Une petite laverie annexe où sont traités les mixtes. Par conséquent, des unités de lavage ont été installées au sein des ateliers de grillage.

La laverie de la Société des Minerais et Métaux

En 1923, une nouvelle laverie est construite au droit du Pont de Mange-Châtaigne, en rive gauche de la Vis, avec différents bassins de traitement des eaux résiduaires. (Lieu d'implantation du Pz 5).

En 1926, après des difficultés administratives, la laverie ferme définitivement après avoir traité près de 55 000 tonnes de blutés barytiques et 84 000 tonnes de schlamms blendeux.

L'usine de flottation de la Papeterie (1949- 1954)

Cette laverie a été construite sur les vestiges des anciens ateliers de la Papeterie vers fin 1949, puis fermée vers fin 1954. Cette laverie avait pour mission de traiter les haldes de l'ancienne mine des Malines qui avaient déjà subi un premier retraitement vers 1925 dans la laverie de la mine des Malines (en bordure du ruisseau La Crenze).

Source : B. Izac (Tesora)

A la fin de ces différentes et nombreuses exploitations (Figure 8), on en retiendra ces 4 gîtes ainsi que les quantités exploitées sous forme d'histogramme :

- Socle cambrien sous forme d'**amas de sulfures** de Pb-ZN,
- En **remplissage** d'une paléosurface karstique au sommet des dolomies cambriennes recouvertes par le Trias,
- En **lentilles** dans les pélites noires du Trias,
- En **concentration sulfurées et oxydées** dans le Bathonien dolomitique venant directement sur le Trias.

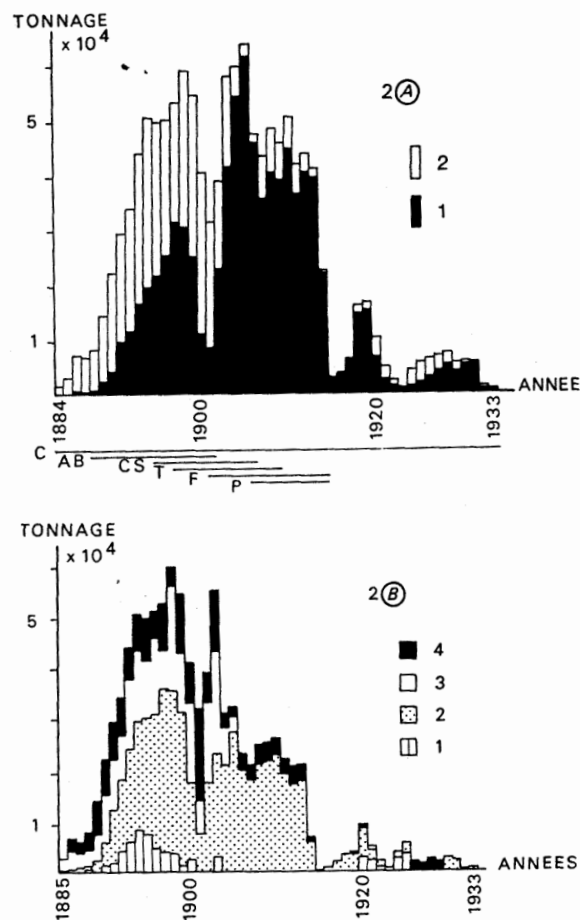


Figure 2 – Histogrammes établis d'après les archives minières donnant le tonnage par année de minerai extrait du Bathonien.

2A – Production de minerai sortant. 1 : sulfures ; 2 : oxydés ; C : Cabrières, AB : Andrée-Balmès, CS : Cabrières Sud, T : tunnel, F : Fernand, P : Puits 4.

2B – Production de minerai trié. 1 : "terres calaminaires" (smithsonite et dolomie : Zn = 29,5 %) ; 2 : "blende plombeuse" (blende, smithsonite et galène : Zn = 42 %, Pb = 17 %) ; 3 : "calamine plombeuse" (smithsonite, cérusite, blende et galène : Zn = 28 %, Pb = 19 %) ; 4 : "terres rouges plombeuses" (smithsonite, galène et oxydes de fer : Zn = 23 %, Pb = 19 %) ; les teneurs indiquées correspondent à celles de 1891, année où l'on n'exploitait que le Bathonien.

Figure 8 : Tonnage des extractions minières. (Source : Rapport BRGM)

Point important : La plus ancienne photo aérienne de l'IGN (Institut Géographique National) indique l'ancienneté des terrils au niveau de l'implantation des Pz 1, 2, 3 et 6 (Figure 9). Cette photo datant de 1946, on voit bien que ces terrils sont antérieurs à cette date. D'après le bureau d'étude TESORA, ces terrils ont été mis en place aux environs des années 1920-1930.

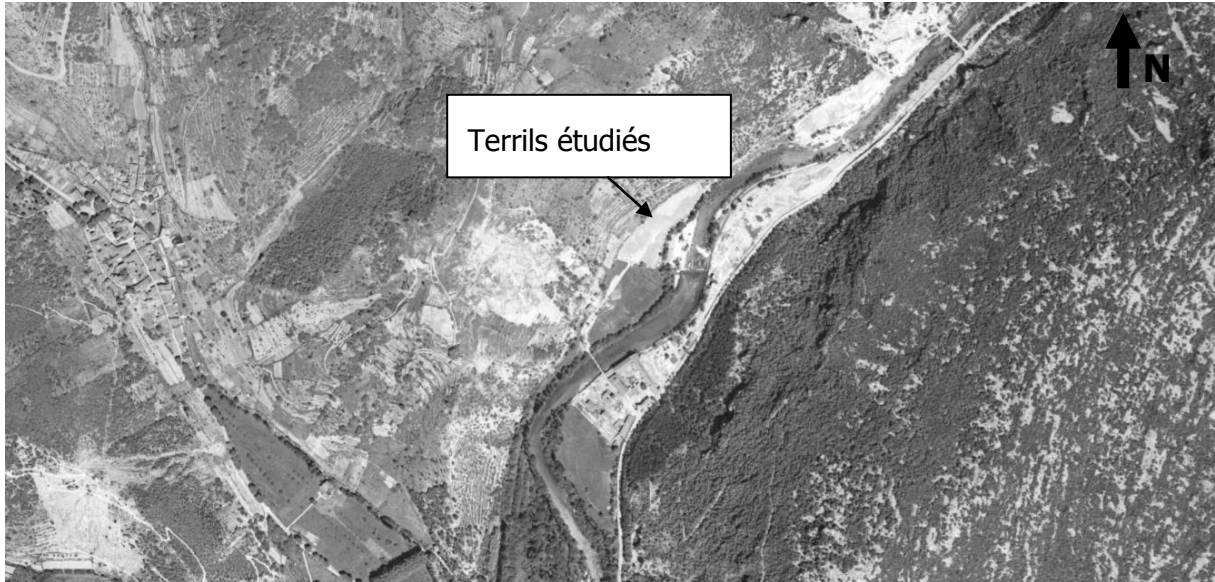


Figure 9 : Photographie aérienne de la zone d'étude en 1946 (Source : site internet Géoportail)

F/ Comportement des métaux

Dans cette partie, l'objectif principal est de comprendre tous les facteurs influant sur le comportement des éléments traces métalliques que l'on retrouve principalement au niveau de la zone d'étude (Zn-Pb-Cd). A ce titre, la thèse de Mme Fevrier Laurelin, réalisée en 2001 et traitant du transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté (Approche en colonnes de laboratoire), a principalement été utilisée dans cette partie.

Les facteurs et propriétés qui influent le plus dans les réactions chimiques sont la valence du soluté ainsi que sa configuration électronique, son rayon ionique et son aptitude à être ionisé.

Le cadmium a tendance à former des liaisons covalentes, alors que le plomb et le zinc sont plutôt impliqués dans des interactions mettant en jeu des liaisons de nature électrostatique (Martell and Hancock, 1996 ; Sigg et al., 2000).

Pour comprendre les interactions avec les milieux carbonatés, et les réactions mises en jeu sur les surfaces de minéraux, il est intéressant de comparer les rayons ioniques de ces trois métaux par rapport à celui du calcium. Les rayons ioniques sont tirés de Martell and Hancock, 1996 :

- Ca (II) : 0,100 nm
- Cd (II) : 0,095 nm
- Zn (II) : 0,074 nm
- Pb (II) : 0,118 nm

Le Plomb peut donc être considéré comme l'élément le plus gros par rapport au Zinc, Cadmium et même Calcium. Les éléments Zinc et Cadmium auront donc tendance à facilement interagir avec le Calcium. Le Cadmium ayant de plus la même configuration que le Calcium, celui-ci aura donc à former des carbonates (CdCO_3). Le Cadmium aura donc une plus grande affinité pour la Calcite que les éléments Plomb et Zinc.

Les parties suivantes sont issues traitant des différents éléments séparément sont issues directement de la thèse de Mme Fevrier Laureline. Nous n'avons pas trouvé utile d'y retoucher car tous les éléments qui y sont présentés sont très bien expliqués et il n'est pas concevable pour nous de modifier quoi que ce soit. Les éléments bibliographiques cités sont cependant repris dans la synthèse bibliographique en fin du rapport.

Zinc (Zn)

Des études sur de la calcite pure et sur des milieux réels (Davis et al., 1998a) ont mis en évidence la capacité du zinc à s'adsorber à la surface de la calcite. Cependant le nombre de sites qui peuvent adsorber du zinc ne représente que 10 % des sites totaux de surface de la calcite et le zinc y est complexé sous une forme hydratée, qui le rend facilement désorbable.

De fait, l'adsorption du zinc sur la calcite semble réversible à 100 % en diminuant le pH de la solution (Zachara et al., 1989 et 1991).

Zn peut, en outre, être séquestré par de la calcite en train de précipiter où il est alors fortement retenu (Rimstidt et al., 1998). Le taux incorporé dans la calcite dépend de la cinétique de précipitation de cette calcite.

Cependant, il n'a jamais été constaté de formation de solution - solide entre Zn et la calcite (Papadopoulos and Rowell, 1989 ; Zachara et al., 1989). A forte concentration, le zinc peut précipiter. Si on a longtemps considéré uniquement les formes oxydes - ZnO(s) : zincite -, hydroxydes - Zn(OH)₂(s) - et carbonatés - ZnCO₃(s) : smithsonite - pour expliquer ce phénomène (Harter, 1983), plusieurs auteurs considèrent également la formation d'un hydroxycarbonate : l'hydrozincite - Zn₅(OH)₆(CO₃)₂(s) - (Miller et al., 1983 ; Papadopoulos and Rowell, 1989 ; Zachara et al., 1991 ; Madrid and Diaz- Barrientos, 1992).

La précipitation du zinc se fait préférentiellement par nucléation hétérogène autour des grains de calcite, et a lieu dès que le produit de solubilité de l'hydrozincite est dépassé – aucune sursaturation n'est nécessaire - (Papadopoulos and Rowell, 1989 ; Zachara et al., 1989). Cependant, la précipitation d'hydrozincite peut être inhibée par la présence d'acide silicique ou d'aluminium (Zachara et al., 1989).

En outre, l'effet de la présence d'hydrozincite sur les propriétés de la calcite est controversée, puisque Papadopoulos and Rowell, 1989, trouvent que cela altère la solubilité de la calcite, alors que Zachara et al., 1989, ne mesurent aucun effet inhibiteur.

Plomb (Pb)

A faible concentration, le plomb peut s'adsorber à la surface de la calcite (Sturchio et al., 1997) et peut même, malgré son fort rayon ionique, former des solutions - solides à la surface (Fulghum et al., 1988), puis être incorporé dans la calcite (Rimstidt, 1998). Mais, les produits de solubilité des carbonates et hydroxycarbonates de plomb étant faibles, c'est surtout par précipitation que le plomb a tendance à s'immobiliser dans les milieux naturels (Miller et al., 1983). Les phases solides considérées sont généralement la cérusite - PbCO₃ -, l'hydrocérussite – Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ - et les oxydes ou hydroxydes de plomb – PbO, Pb(OH)₂ - (Maskall and Thornton, 1998 ; Song et al., 1999). La formation de cérusite est favorisée par des fortes concentrations en Pb et des pH > 6 (Maskall and Thornton, 1998).

Cette précipitation se fait là encore par nucléation hétérogène et engendre souvent un recouvrement de la surface des grains autour desquels se forme le précipité (Yarlagadda et al., 1995 ; Wasay et al., 1998).

Cadmium (Cd)

A faible concentration, le cadmium peut s'adsorber à la surface de la calcite (Mc Bride, 1980 ; O'Connor et al., 1984 ; Martin-Garin, 2000). Cette adsorption se fait par complexation de l'ion Cd²⁺ déshydraté, qui est donc difficilement désorbable (Zachara et al., 1991). Lorsque la concentration en Cd²⁺ augmente, mais en restant dans des conditions sous-saturées par rapport aux phases solides, il peut y avoir formation d'une solution - solide (Ca-Cd)(CO₃) à

la surface de la calcite (Davis et al., 1987 ; Madrid and Diaz-Barrientos, 1992 ; Stipp et al., 1992 ; Tesoriero and Pankow, 1996 ; Chiarello et al., 1997). Mais l'apparition de cette solution - solide semble bloquer la dissolution de la calcite (Papadopoulos and Rowell, 1988).

Le cadmium peut ensuite être incorporé dans le cristal de calcite lors de la recristallisation du minéral (Stipp et al., 1992 ; Rimstidt et al., 1998); cette incorporation étant favorisée par une cinétique de recristallisation lente (Lorenz, 1981). A forte concentration, le cadmium précipite sous forme d'otavite - $CdCO_3$ - (Santillan- Medrano and Jurinak, 1975 ; Miller et al., 1983 ; Isenbeck et al., 1987 ; Buchter et al., 1996 ; Holm et al., 1996). Cette réaction n'a lieu que lorsque le produit de solubilité de l'otavite est dépassé et se fait généralement par nucléation hétérogène autour des grains de calcite (Mc Bride, 1980 ; Stipp et al., 1992 ; Chiarello and Sturchio, 1994).

Pollution mixte : Zn-Cd- Pb

Les études menées en milieu naturel avec une pollution mixte, Pb-Cd-Zn, mettent en évidence une compétition entre les différents métaux pour l'adsorption sur les phases minérales (Carroll et al., 1998 ; Plassard, 1999). Pour Carroll et al., 1998, le zinc semble retenu sur les oxyhydroxydes de fer au détriment du cadmium, qui s'adsorbe alors sur les carbonates. En revanche, cet effet de compétition ne semble pas altérer l'adsorption du plomb, qui est retenu indifféremment par les deux types de minéraux.

Tableau 1 : Récapitulatif du comportement des trois éléments Zn/Pb/Cd

	Zinc	Plomb	Cadmium
Degrés d'oxydation	+2	+2.+4	0.+2
Principaux composés	sphalérite (ZnS) / oxyde de zinc (ZnO) / sulfate de zinc ($ZnSO_4$) / smithsonite $ZnCO_3(s)$	galène(PbS)/cérusite($PbCO_3$)/cérusite - $PbCO_3$	Cadmium oxydé (CdO)/chlorure de Cadmium ($CdCl_2$)/sulfate de cadmium ($CdSO_4$)/nitrate de cadmium ($Cd(NO_3)_2$)
propriétés	S'adsorbe à la surface de la calcite	Souvent précipité	Affinité pour la calcite

Analyses des données et expériences en laboratoire

Dans cette partie, le principal objectif est d'analyser et donc de comprendre les résultats obtenus sur les échantillons prélevés par le bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès. Cet objectif va se scinder en plusieurs parties :

- Dans un premier temps, une analyse des données obtenues sur les prélèvements des eaux souterraines, superficielles et des sources de débordements présentes dans les environs du site ;
- Puis, une série d'analyses des sols prélevés lors de l'implantation des piézomètres (Figure 10) sera effectuée (analyses au laboratoire ENSEGID sur les lixiviats de sols). Une interprétation des données obtenues sera alors réalisée.
- Enfin une analyse au Rayons X des sols pour obtenir la composition minéralogique des différentes successions lithologiques au niveau du Pz1.



Figure 10 : Photographie des échantillons reçus au laboratoire ENSEGID

A/ Interprétation des données extérieures

Le bureau d'étude TESORA ainsi que Mr Dubéarnès ont déjà effectué une série d'analyses avec le laboratoire WESSLING. Ces analyses concernent des prélèvements sur les eaux de surfaces et souterraines, des sources de débordements ainsi que sur des prélèvements à la tarière manuelle à faible profondeur.

Tous les tableaux relatifs aux résultats des analyses sont présentés en ANNEXE 2. La cartographie des prélèvements effectués par le bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès n'est pas précisé pour les prélèvements d'eaux de surface.

Les éléments qui ressortent de ces premières analyses sont les suivants pour les éléments en traces métalliques (ETM) :

Pour les eaux de surface

Les concentrations en Plomb sont supérieures à la limite qualité de l'arrêté du 01/11/2007 (50 µg/L) lors de la campagne du 28/08/2012 au niveau de la Crenze (64 µg/L) et Vis Aval (180 µg/L) mais pas lors de la campagne du 26/02/2012.

Les concentrations en Zinc et Strontium sont élevées au niveau de la Crenze lors de deux campagnes (respectivement 250 µg/L pour le Strontium en 28/06/2012 et 160 µg/L en 28/08/2012 ainsi que 490 µg/L pour le Zinc en 28/06/2012 et 670 µg/L en 28/08/2012). Pour le cours de la Vis, seule la campagne du 28/08/2012 voit des valeurs élevées en Zinc (560 µg/L en amont et 410 µg/L).

Pour les eaux souterraines

Concentrations des ETM

Les concentrations en Arsenic au niveau du Pz 4 sont élevées lors de la campagne du 27/06/2012 mais pas supérieurs à la limite réglementaire.

Les concentrations en Plomb au niveau du Pz 4 et Pz 5 sont très élevées par rapport à la limite réglementaire et ce surtout lors de la campagne du 27/06/2012 (860 µg/L pour le Pz 4 et 250 µg/L pour le Pz 5). Tandis que pour la campagne 27/08/2012, les concentrations sont moindres (74 µg/L pour le Pz 4 et 48 µg/L pour le Pz 5).

Les concentrations en Chrome au niveau de Pz 4 et Pz 5 sont quelque peu élevées lors de la campagne du 27/06/2012 (39 µg/L pour le Pz 4 et 22 µg/L pour le Pz 5).

Les concentrations en Nickel niveau de Pz 4 et Pz 5 sont élevées lors de la campagne du 27/06/2012 (53 µg/L pour le Pz 4 et 25 µg/L pour le Pz 5).

Les concentrations en Strontium au niveau de Pz 4 et Pz 5 sont élevées lors de la campagne du 27/06/2012 (320 µg/L pour le Pz 4 et 25 µg/L pour le Pz 5).

Les concentrations en Zinc sont toutes importantes quel que soit les piézomètres et la campagne de prélèvement mais ceci particulièrement pour le Pz 4 (3200 µg/L le 27/06/2012).

A noter que les concentrations en Calcium et en Magnésium sont significativement plus importantes dans les Pz 4 et 5 que dans les piézomètres 1 et 2 alors que les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) sont eux dans des concentrations relativement identiques sur chacun des prélèvements effectués.

Point important pour les Pz 1 et 2 (implantés sur les terrils) :

- Les concentrations des éléments traces métalliques sont relativement constantes temporellement lors des deux campagnes de prélèvements du 27/06/2012 et 27/08/2012. Seule la température et le pH sont faiblement variables. Ceci peut aller potentiellement dans le sens que les terrils impactent peu les eaux souterraines. En effet, l'infiltration des eaux météoriques (pluie) est variable dans le temps ce qui a pour conséquence une migration des polluants différentes suivant les variations de précipitations à moins que l'impact des terrils soit peu significatif par rapport aux concentrations déjà présentes dans les eaux souterraines.

Pour les sources de débordement présentes dans les environs du site :

Les concentrations en Plomb, seule la source 1 dite Galerie « Maison Delmot » voit le prélèvement réalisé le 27/06/2012 être de 40 µg/L ce qui est assez élevée.

Les concentrations en Strontium, seule la source 2 dite Galerie basse « bassin poissons » a des valeurs importantes (de l'ordre du mg/L)

Les concentrations en Zinc au niveau de la source 1, 3 (Sud) et 4 (barrage) sont élevées (>200 µg/L).

Par la suite, toutes les concentrations en µg/L ou mg/L seront transformées en moles/L afin de naviguer plus simplement entre les données mise à disposition par le bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès et le logiciel PHREEQC utile à la modélisation géochimique.

B/ Expériences de laboratoire

Protocole de lixiviation

La méthode qui a été retenue pour réaliser les lixiviations suit la norme XP CEN ISO/TS 21268-3 de Décembre 2009. Il s'agit d'une méthode basée sur une solution au CaCl_2 à 0,001 mol/L avec un rapport liquide/solide de 10mL/g. Dans le cas présent, nous avons utilisé 2g d'échantillon et 20mL de solution de CaCl_2 .

Cette norme est normalement appliquée lors d'essai de percolation à flux ascendant mais pour des raisons de temps seul la lixiviation en elle-même a été effectuée.

Ces échantillons ont été broyés préalablement de façon à ce que les grains ne dépassent pas 3 mm afin que la réaction ne soit pas limitée.

Cette partie de la norme rend des essais destinés à déterminer le comportement à la lixiviation de constituants inorganiques (ce qui nous intéresse) et organiques issus des sols et de matériaux du sol.

Voici les différentes étapes relatives aux essais de lixiviation pour 3 exemplaires (a, b et c) de chaque échantillon (108 au total) :

- Etuvage de tous les échantillons pendant une durée de temps suffisante (pour nous 72h à 40°C)
- Broyage des échantillons (granulométrie < 3mm) (Figure 11)



Figure 11 : Photographie du broyage des échantillons

Dans notre expérience, nous avons réalisés des tripliquats pour chaque prélèvement, c'est-à-dire pour l'échantillon Pz1-1m nous aurons Pz1-1a, Pz1-1b et Pz1-1c.

- pesée de 2g d'échantillon
- mise en contact des échantillons avec la solution au CaCl_2 . Pour les échantillons a et b, le temps de contact est de 24h et pour le c 2h.
- Centrifugation des échantillons (dont les particules solides sont encore trop mélangées dans le liquide) pendant 20 min
- prélèvement de 5mL de solution avec filtration
- mesure du pH

- Elution des solutions avec 50 µg/L de HNO₃ à 20 % de volume.
- Réalisation de l'ICP-MS (Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif) avec en premier lieu étalonnage de la machine pour les échantillons a et b.

Les résultats de ces analyses seront présentés dans la partie suivante.

Interprétation des données ICP



Figure 12 : Photographie de l'ICP-MS

La méthode de spectrométrie de masse par plasma argon (Figure 12) permet de doser simultanément la quasi-totalité des éléments à des concentrations à 1 µg/L. Cette technique utilise le fait que des ions peuvent être séparés les uns des autres par applications de champs électromagnétiques, en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse (Wikipedia, *Spectrométrie par torche à plasma*, 2013).

Tous les résultats obtenus à l'aide de l'ICP-MS sont présentés en Annexe 3. Seuls les résultats les plus importants seront présentés ici.

Les principaux éléments qui nous intéressent dans cette étude sont le Plomb, le Zinc, le Cadmium ainsi que l'Arsenic. Les Figures 13 à 17 montrent les graphes d'évolutions de la concentration des principaux éléments présents en fonction de la profondeur suivant les piézomètres (Attention aux échelles pour les concentrations).

Concentration en Plomb au niveau des terrils (Pz1, 2 et 3)

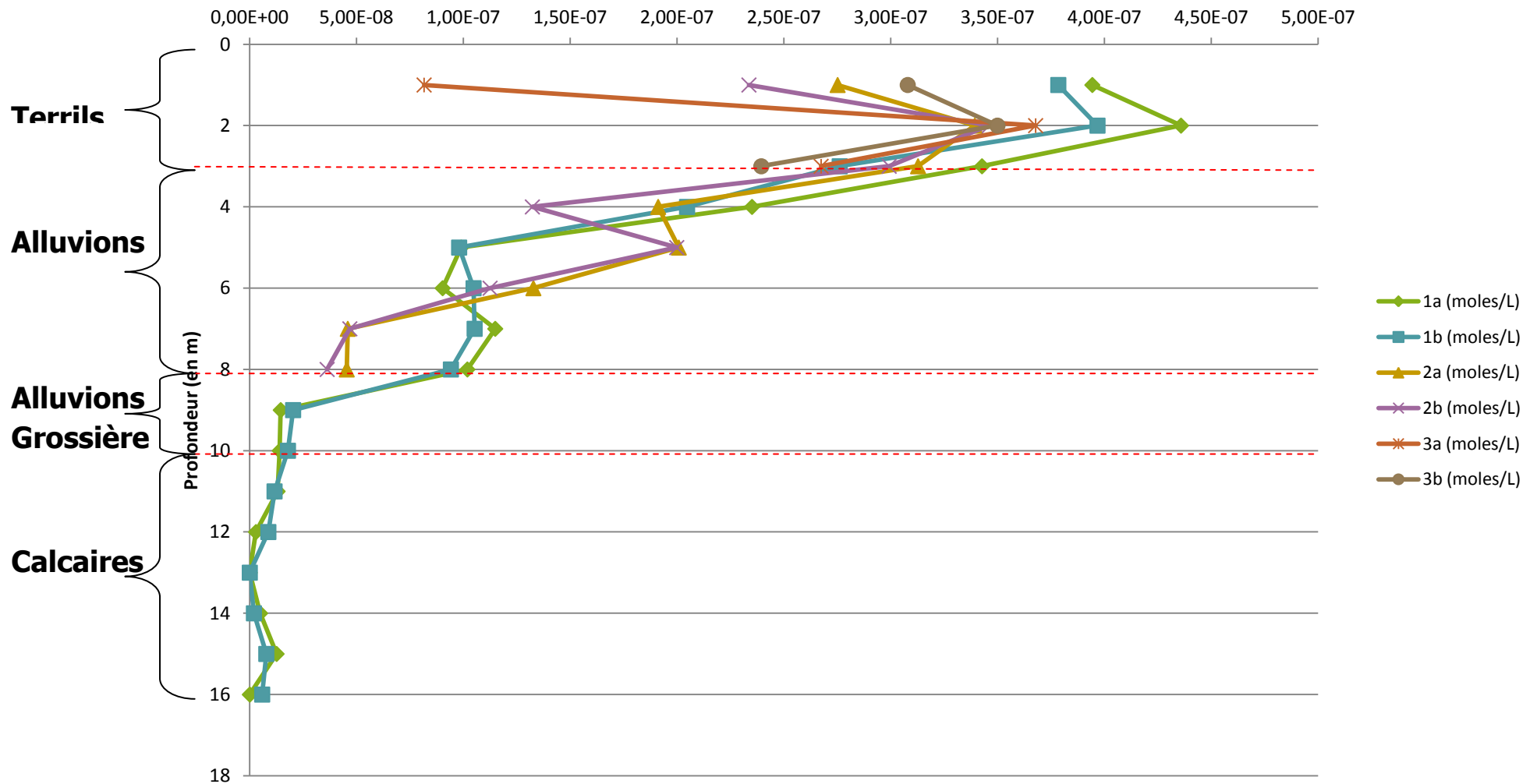


Figure 13 : Graphes des concentrations en Plomb sur lixiviats au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur

Concentration en Zinc au niveau des terrils (Pz 1, 2 et 3)

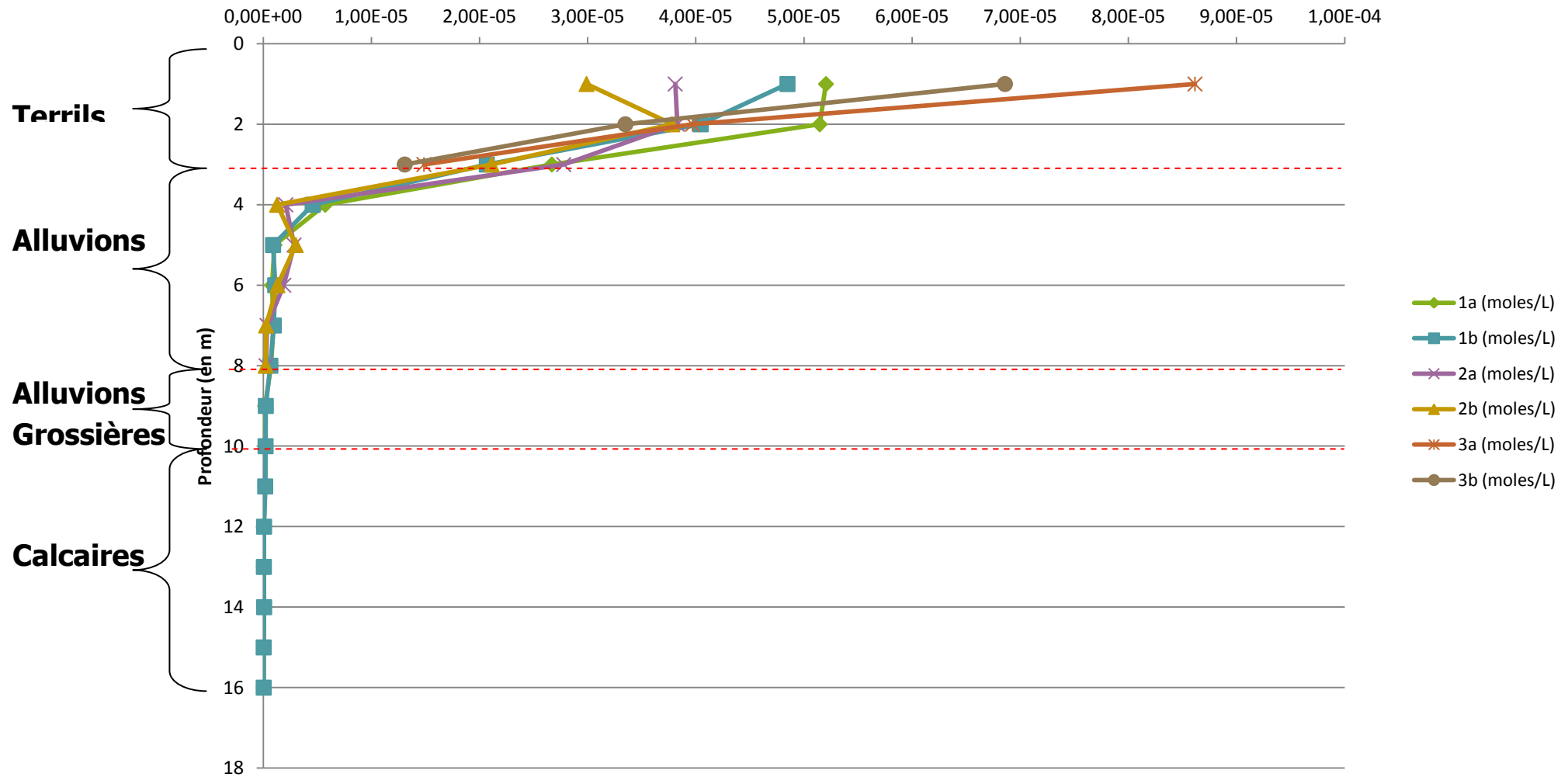


Figure 14 : Graphes des concentrations en Zinc sur lixiviats au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur

Concentration en Cadmium au niveau des terrils (Pz1, 2 et 3)

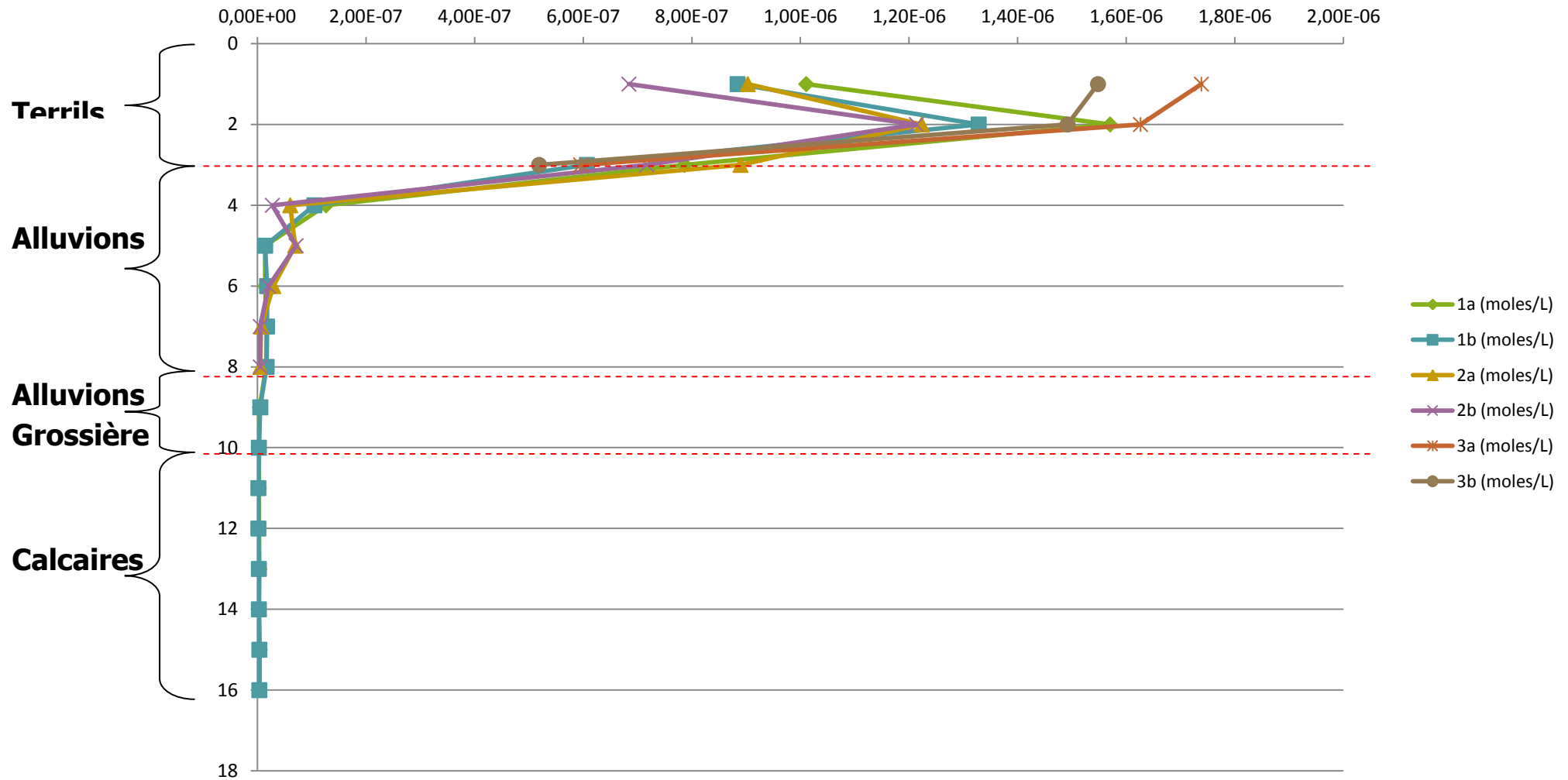


Figure 15 : Graphes des concentrations en Cadmium sur lixiviate au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur

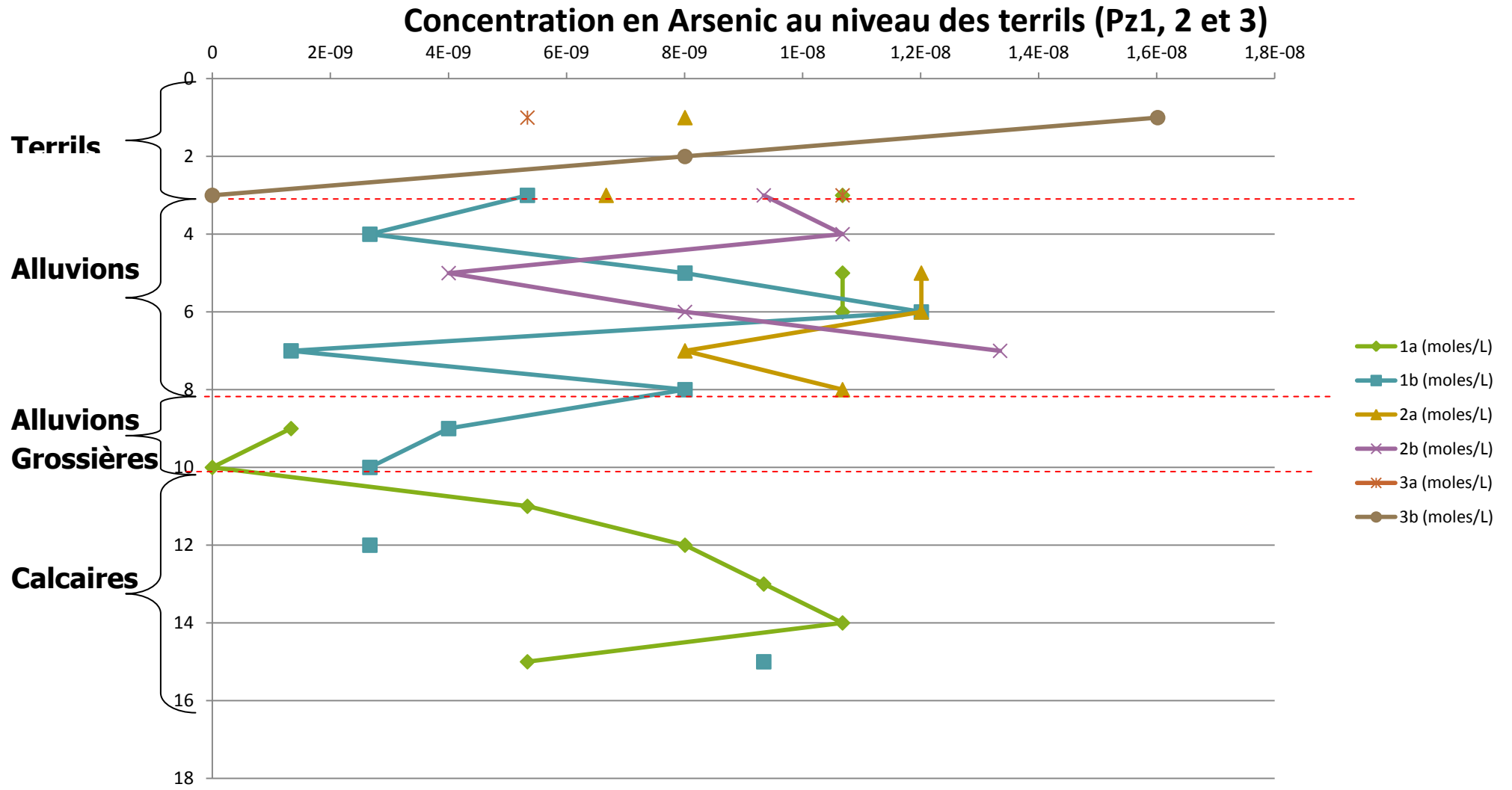


Figure 16 : Graphes des concentrations en Arsenic sur lixiviats au niveau des Pz 1, 2 et 3 en fonction de la profondeur

Concentration en ETM au niveau du Pz 5

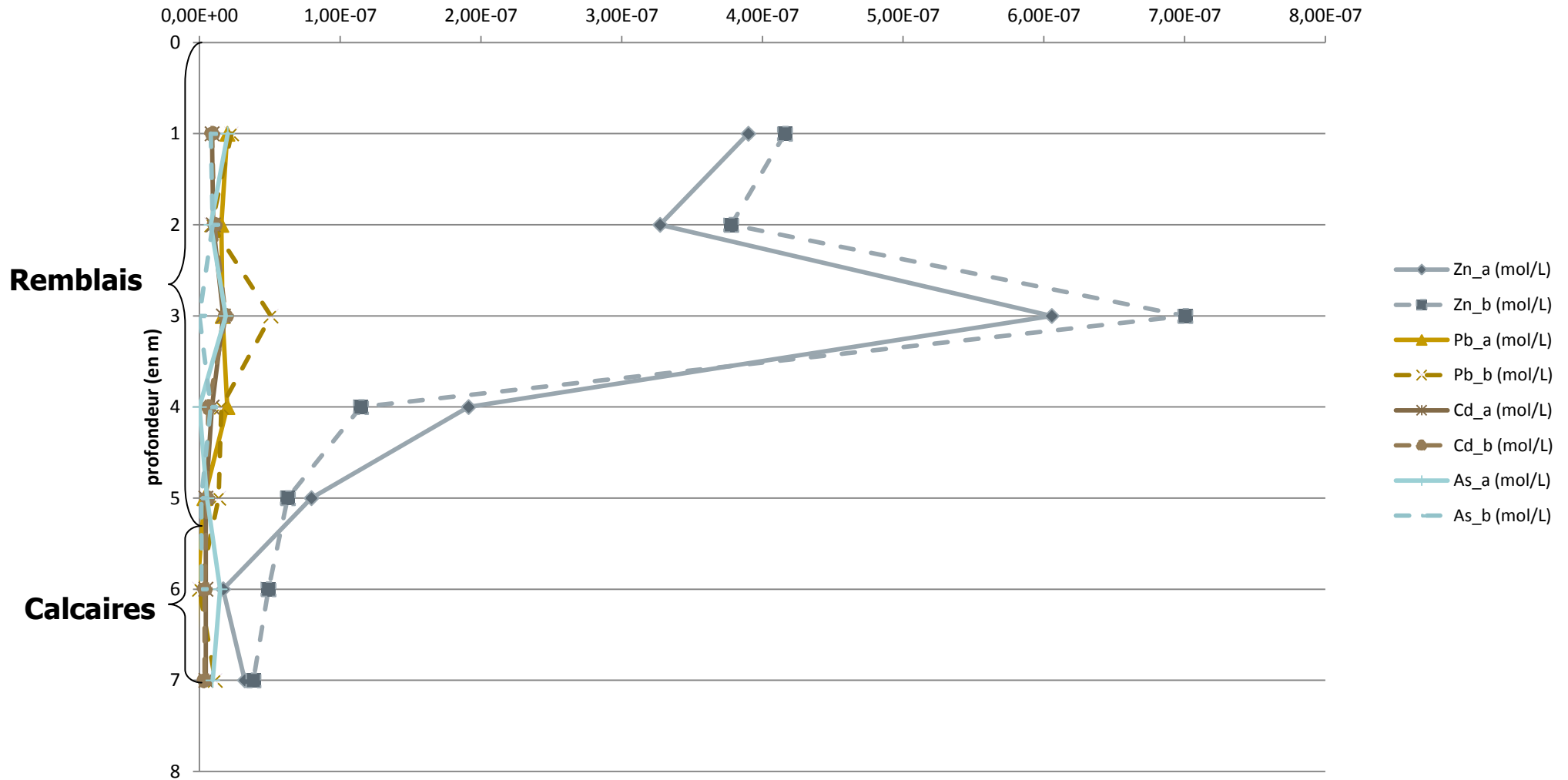


Figure 17 : Graphes des concentrations en ETM sur lixiviats au niveau des Pz 5 en fonction de la profondeur

Les piézomètres 1, 2 et 3 sont implantés dans les terrils. Les terrils sont la principale source de pollution de la zone d'étude car ils sont composés des tous les déchets issus de l'exploitation des minerais présents à Saint-Laurent-Le-Minier. Les graphes d'évolutions de la concentration des principaux éléments présents en fonction de la profondeur montrent les éléments suivants :

- Pour les piézomètres 1, 2 et 3 :
 - Les concentrations en Zinc sont de l'ordre de 10^{-5} mol/L dans les trois premiers mètres c'est-à-dire dans les terrils. Plus en profondeur, elle diminue à $5 \cdot 10^{-6}$ à 4 mètres de profondeur et diminue d'environ un facteur 10 ensuite. L'impact au niveau des lixiviats se limite donc principalement aux premiers horizons de sols. Il est potentiellement probable que cet élément soit adsorbé ou précipité dans les niveaux lithologiques inférieurs.
 - Les concentrations en Plomb sont de l'ordre de 10^{-7} mol/L dans les huit premiers mètres. Le niveau statique de la nappe est situé à environ 5 m de profondeur, il est potentiellement probable donc au vu des concentrations en Plomb qui augmente au niveau de Pz 1 vers 6 m (niveau statique de la nappe libre à 5,4 m) que l'impact en Plomb proviennent de la nappe.
 - Les concentrations en Cadmium sont de l'ordre de 10^{-6} mol/L dans les deux premiers mètres. Entre 2 m et 4 m de profondeur, les concentrations en Cadmium sont de l'ordre de 10^{-7} mol/L. Seuls les terrils semblent donc être impactés par cet élément. Il est également potentiellement probable comme pour le zinc que cet élément soit adsorbé sur la lithologie présente en dessous des terrils (alluvions) ou bien qu'il soit précipité sous forme de carbonates.
 - Les concentrations en Arsenic sont globalement toutes comprises entre 10^{-8} et 10^{-9} mol/L. Aucune tendance de répartition des concentrations en Arsenic sur lixiviats en fonction n'est visible à l'aide du graphique. Il est important de noter que beaucoup de résultats n'ont pas donné de résultats satisfaisants (valeurs négatives). Les concentrations en Arsenic au niveau des terrils sont donc potentiellement du au fond géochimique des roches et sédiments présents sur le site.

- Pour le piézomètre 5 :
 - Les concentrations en Zinc sont de l'ordre de 10^{-7} mol/L jusqu'à 5 m de profondeur.
 - Les concentrations pour les autres éléments traces métalliques sont bien inférieures à celle du Zinc (facultativement de l'ordre de 10^{-9} mol/L pour le Cd, As et Pb).

- Comparaison entre les concentrations sur lixiviats et les concentrations des prélèvements sur les eaux souterraines :
 - Au niveau du Pz 1, la concentration sur lixiviats à 6 mètre de profondeur est d'environ 50 µg/L de Zn alors que lors de la première campagne de prélèvement, la concentration en Zn est de 200 µg/L. Pour le Pb, la concentration sur lixiviats à 6 m est de 19 µg/L, ce qui est identique à la concentration mesurée sur les eaux souterraines au moment de la première campagne de prélèvement.
 - Au niveau de Pz 2, la concentration sur lixiviats à 6 mètre de profondeur en Zn (environ 100 µg/L) est inférieure également à la concentration des eaux souterraines (environ 200 µg/L). Cependant, les concentrations sur lixiviats à mètre de profondeur sont elles identiques avec les concentrations lors de la première campagne des eaux souterraines.

En ce qui concerne les schistes ainsi que la roche qui semblait être exploitée pour les minerais, voici les concentrations des principaux éléments qui les contiennent :

Tableau 2 : Concentrations des différents éléments dans les prélèvements Schistes et SLM

(en mol/L)	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Zn
Sch_a	3,08E-07	6,41E-09	2,67E-10	3,85E-10	8,31E-09	1,61E-09	7,18E-06	5,99E-06	6,81E-08	8,58E-07	3,41E-10	/	4,02E-07	4,28E-09
Sch_b	4,00E-07	7,34E-09	3,56E-10	1,92E-10	1,02E-08	8,24E-09	8,57E-06	6,79E-06	9,74E-08	9,81E-07	2,56E-09	/	4,34E-07	7,19E-09
SLM_a	2,98E-07	3,47E-09	6,23E-10	3,85E-10	8,65E-09	/	1,22E-05	5,26E-06	1,79E-07	1,66E-06	/	5,31E-10	3,85E-07	1,02E-08
SLM_b	3,56E-08	3,74E-09	7,12E-10	5,77E-10	5,60E-09	/	1,01E-05	4,47E-06	1,80E-08	1,44E-06	1,19E-09	/	2,37E-07	7,80E-09

/ : Valeurs fausses

Une comparaison entre les lixiviations réalisées au laboratoire de l'ENSEGID et celle faite par le laboratoire agréé WESSLING a été réalisée. En effet, un prélèvement a été effectué dans les terrils à 25 cm de profondeur (tarière manuelle) par le bureau d'étude TESORA (point dénommé T6). Le tableau suivant illustre les différences de concentration entre les analyses réalisées par le laboratoire WESSLING pour le prélèvement T6 et les analyses effectués au laboratoire ENSEGID pour les prélèvements à 1 mètre des Pz 1, 2 et 3. Il est important de noter que nous avons pris le minimum et le maximum des valeurs de concentrations en ce qui concerne les analyses des Pz 1, 2 et 3.

Tableau 3 : Comparaison des analyses sur lixiviats entre les laboratoires WESSLING (T6) et ENSEGID (Pz 1, 2 et 3)

Désignation d'échantillon		T6 (0-0.25m)	Pz 1, 2 et 3 (1m)
Paramètre	Unité		
Antimoine (Sb)	µg/l E/L	<5	
Arsenic (As)	µg/l E/L	<5	0 - 0,12
Plomb (Pb)	µg/l E/L	120	16,9 - 81,7
Cadmium (Cd)	µg/l E/L	230	76,9 - 195,4
Chrome (Cr)	µg/l E/L	<5	0 - 0,3
Fer (Fe)	mg/l E/L	0,014	0 - 3,1
Manganèse (Mn)	µg/l E/L	<5	
Nickel (Ni)	µg/l E/L	<5	0,1 - 5,4
Argent (Ag)	µg/l E/L	<5	

Thallium (Tl)	µg/l E/L	2,4	
Zinc (Zn)	µg/l E/L	5600	1954 - 5634
Mercure (Hg)	µg/l E/L	<0,2	

Les valeurs de concentrations des principaux éléments traces métalliques pour le prélèvement T6 correspondent à la gamme de concentration des prélèvements au niveau des Pz 1, 2 et 3.

C/ Rayons X

La méthode de Diffraction par rayons X pour les roches et minéraux consiste à l'identification des cristaux par les propriétés d'interférence des rayons X dans la matière organisée (cristalline). Ces interactions, constructives ou destructives, permettent de déterminer les paramètres cristallins des minéraux, et ainsi de les identifier. Les mesures sont principalement réalisées sur poudre finement broyée, posée sur une plaque de verre. Elles permettent l'obtention de spectres dont l'indexation des pics caractérise les phases minérales présentes dans le matériau. (Site internet Re.S.Artes, *Diffractions des rayons X : roches, minéraux, terres cuites*, 2013).

La composition minérale des terrils est très importante car elle permet de renseigner les minéraux anciennement exploités mais aussi le mélange qui a été produit pour la commercialisation des minerais.

Des échantillons composites ont été créés suivant l'aspect visuel que nous avons des échantillons :

- les 3 premiers mètres de profondeur (épaisseur moyenne) des terrils ;
- de 3 à 8 m ;
- de 8 à 10 m ;
- de 10 à 16 m.

Les spectres indexés des analyses réalisées au laboratoire sont présentés en Annexe 4.

Les différentes espèces minérales présentes dans les échantillons analysés sont synthétisées dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Tableau synthétique des analyses aux Rayons X

Profondeur Pz 1 (en m)	Géologie	Composition issu des analyses R-X
0 1 2 3	Terrils	Smithsonite / Quartz / Cuivre Soufre Etain / Nitrate Sodium Aluminium / Hydroxyde Phosphate Calcium / Cerrusite / Dolomite
4 5 6 7 8	Alluvions sableux	Quartz / Calcite / Illite / Cerrusite / Potassium Calcium Fer / Smithsonite / Hématite / Cuivre Zinc / Dolomite
9 10	Alluvions grossiers	Quartz / Calcite / Dolomite
11 12 13 14	Calcaires et Dolomies	Quartz / Calcite / Dolomite

Plusieurs aspects importants ressortent de ces analyses :

- les terrils (0 – 3m) contiennent bien de la smithsonite et de la cérusite ainsi que divers éléments comme le Cuivre mais ceux-ci n'importe pas vraiment pour la réalisation de la modélisation. Les éléments Zn et Pb nous importe plus du fait de l'impact environnemental avéré dans les environs du site.
- les alluvions contiennent également de la cérusite ainsi que de la smithsonite mais le problème est qu'on ne sait pas si ces minéraux étaient naturellement présents dans les alluvions ou bien si ces minéraux sont issus de la précipitation des éléments Zn et Pb avec des ions carbonates.
- les alluvions ainsi que les calcaires ne contiennent pas de cérusite et de smithsonite ou bien ces minéraux sont présents mais en dessous de la limite de quantification des analyses RX.

Les analyses réalisées au RX permettent donc de mettre en évidence : la présence de cérusite et smithsonite dans les 8 premiers mètres de profondeur du Pz 1 et l'absence de ces 2 minéraux en dessous de 8 m de profondeur.

Le principal problème est cependant dans la présence des minerais cérusite et smithsonite dans les alluvions (3-8m) car ceux-ci sont soit potentiellement présents initialement durant la sédimentation des alluvions ou bien ceux-ci sont issues de la précipitation des éléments Zn et Pb avec les ions carbonates.

Analyses complémentaires :

Une analyse au RX plus précise tous les mètres d'échantillonnages permettrait de renseigner plus précisément la présence ou l'absence des minerais cérusite et smithsonite en profondeur.

Modélisation

Modélisation géochimique : logiciel PHREEQC

Le logiciel PHREEQC [...] permet de coupler certains phénomènes de transport avec la géochimie. Le modèle géochimique [...] prend en compte des mécanismes réactionnels très diversifiés (équilibres en phase liquide, réactions avec des gaz, équilibres et cinétiques solide/liquide, réactions de surface, solutions solides, etc). En revanche, le modèle de transport est limité à la convection avec dispersion axiale [...].

De TIRUTA-BARNIA Ligia et PAVIET Frédéric, *Modélisation couplée Transport-Géochimie utilisant PHREEQC pour la simulation de scénarios de lixiviation*, Résumé, 1 pages

Dans un premier temps, le but de la modélisation est de retrouver les résultats des analyses effectués en laboratoire (de l'ENSEGID ou WESSLING) à l'aide des phases solides déterminés par les rayons X et les minéraux initialement exploités.

Les conditions sont cependant différentes suivant la solution initiale utilisée. Pour se rapprocher des conditions de lixiviation, la solution initiale est composée d'eau pure avec $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de CaCl_2 et une concentration en gaz dissous en Dioxygène, Dioxyde de Carbone en équilibre avec l'atmosphère (Application de la loi de Henry).

Eléments par éléments :

Cerrusite (PbCO_3) :

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	Delta
Cerrusite	0.00	-13.13	-13.13	1.000e+001	1.000e+001	-8.582e-006

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
C	8.582e-006	8.582e-006
Ca	1.000e-003	1.000e-003
Cl	2.000e-003	2.000e-003
Pb	8.582e-006	8.582e-006

-----Description of solution-----

equilibrium

pH	=	8.202	Charge balance
pe	=	12.442	Adjusted to redox
Activity of water	=	1.000	
Ionic strength	=	3.011e-003	
Mass of water (kg)	=	1.000e+000	
Total alkalinity (eq/kg)	=	1.717e-005	
Total CO2 (mol/kg)	=	8.582e-006	
Temperature (deg C)	=	25.000	
Electrical balance (eq)	=	-3.153e-009	
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)	=	-0.00	
Iterations	=	19	
Total H	=	1.110124e+002	
Total O	=	5.550687e+001	

Les concentrations en Plomb sont différentes de celles à la fois trouvées par le laboratoire WESSLING (d'un facteur 10 fois plus important) et par nous même (s'un facteur 100 fois plus important). La valeur du pH est quant elle assez proche des résultats obtenus dans les deux laboratoires.

Smithsonite (ZnCO₃) :

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	Delta
Smithsonite	0.00	-10.00	-10.00	1.000e+001	1.000e+001	-1.707e-004

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
C	1.707e-004	1.707e-004
Ca	1.000e-003	1.000e-003
Cl	2.000e-003	2.000e-003

Zn 1.707e-004 1.707e-004

-----Description of solution-----

equilibrium

pH	=	8.479	Charge balance
pe	=	12.165	Adjusted to redox
Activity of water	=	1.000	
Ionic strength	=	3.218e-003	
Mass of water (kg)	=	1.000e+000	
Total alkalinity (eq/kg)	=	3.415e-004	
Total CO2 (mol/kg)	=	1.707e-004	
Temperature (deg C)	=	25.000	
Electrical balance (eq)	=	-3.153e-009	
Percent error, $100 * (Cat - An) / (Cat + An)$	=	-0.00	
Iterations	=	22	
Total H	=	1.110124e+002	
Total O	=	5.550735e+001	

Des essais sur PHREEQC avec les minéraux cérusite et smithsonite ainsi que les sulfures de Zn et de Pb ont été réalisés pour comprendre comment se comporte les minéraux suivants la présence ou l'absence de dioxygène et de dioxyde de carbone dissous dans l'eau. L'histogramme suivant (Figure 18) illustre donc le comportement des minéraux suivant les phases gazeuses dissoutes.

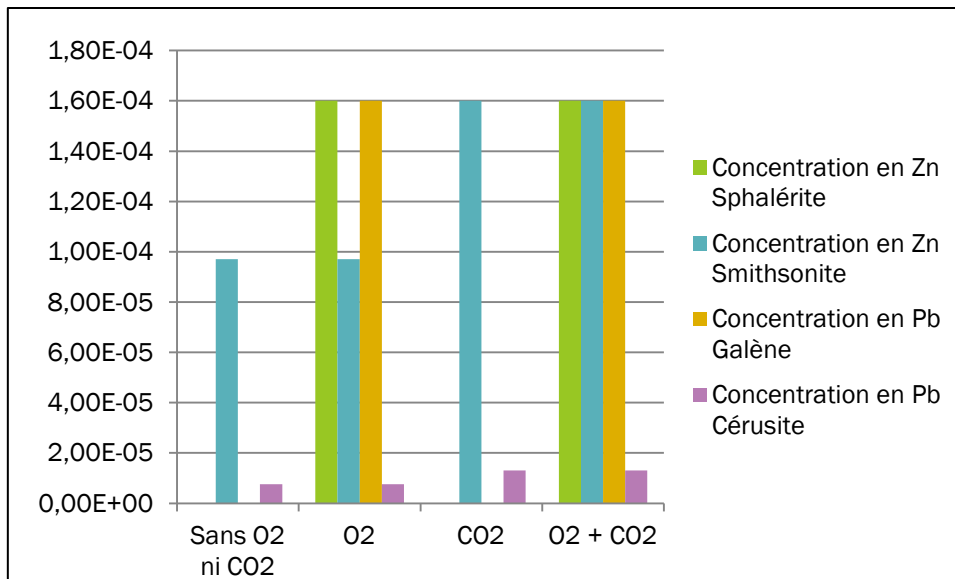


Figure 18 : Graphe des concentrations en éléments dissous (Zn et Pb) suivant les conditions atmosphériques

La dissolution des carbonates de Zinc (smithsonite) et de Plomb (cérusite) est principalement contrôlée par la présence de dioxyde de carbone dissous dans l'eau. La présence de matière organique en profondeur peut donc influer sur la dissolution de ces composés.

Remarque : Tout ce qui concerne la modélisation sur PHREEQC concerne la dissolution des minerais mais ne concerne pas l'adsorption des éléments Zn et Pb à la surface de la matière solide ce qui induit une erreur quant à la réalité dans le milieu. Ceci nous posera un problème par la suite.

Point important :

Site internet aquavalor (http://www.aquavalor.fr/qualite_eau-de-pluie.php)

L'eau de pluie est essentiellement composée de sulfate, de sodium, de calcium, d'ammonium ainsi que d'autres éléments à l'état de traces. Il est clair que la composition moyenne de l'eau de pluie est très variable en fonction de la géographie mais également des caractéristiques environnementales. Les seules analyses de qualité de l'eau de pluie ont été réalisées aux laboratoires de Liège en Belgique.

Il est clair que la composition de l'eau de pluie aura une influence sur le lessivage des sols présents sur le site et sera variable dans le temps.

A l'équilibre :

- la concentration en oxygène dissous dans l'eau de pluie varie suivant la température. A 12°C, la concentration maximale d'oxygène dissous est de 10 mg/L tandis qu'à 24°C, elle est de 8 mg/L. Par la suite, lors de la modélisation, la concentration en oxygène dissous sera donc de 10 mg/L.

- la concentration en dioxyde de carbone a le même comportement que l'oxygène. Par la suite, la concentration en CO₂ dans l'eau de pluie sera de $2,18 \cdot 10^{-4}$ mg/L.

Concentration moyenne de l'eau de pluie :

Nitrates : 1,5 mg/l de NO₃²⁻

Ammonium : 0.022 mg/l de NH₄⁺

Chlorures : 6.5 mg/l de Cl⁻

Sulfates : <8 mg/l de SO₄

Manganèse : 0.21 mg/l de Mg

Zinc : 466 mg/l de Zn

Fer : <50 mg/l de Fe

Cadmium : <10 mg/l de Cd

Plomb : <50 mg/l de Pb

Investigations complémentaires :

Ces valeurs de concentrations en éléments dissous dans l'eau de pluie est extrêmement variable temporellement et spatialement. Des analyses ont été effectués par le bureau d'étude TESORA et Mr Dubéarnès sur les poussières mais pas sur l'eau de pluie elle-même. Il serait donc important d'analyser les concentrations des éléments traces métalliques de l'eau de pluie afin d'avoir un flux d'entrée de ces éléments.

Bien que les résultats obtenus sur PHREEQC soit très éloignés des valeurs obtenus sur les essais de lixiviation et des analyses effectués par le laboratoire extérieur, nous avons cependant procéder à une première approche de modélisation de transport géochimique sur PHREEQC synthétisée dans la Figure 19.

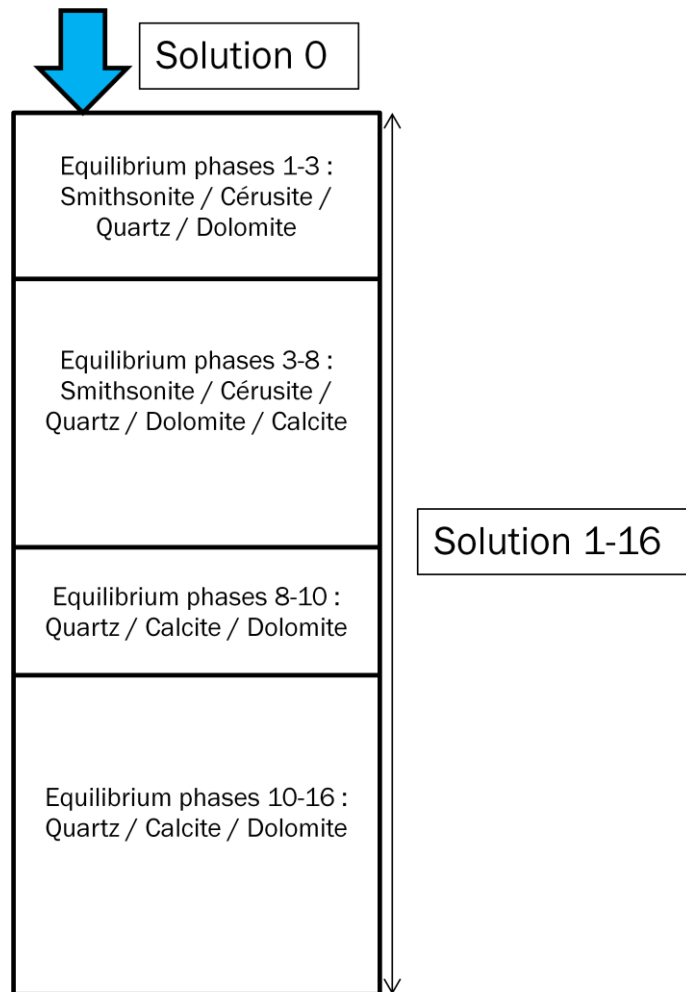


Figure 19 : Schéma simplifié du premier modèle réalisé sur PHREEQC

Avec :

- Solution 0 : solution entrante dans le système en équilibre avec les pressions partielles atmosphériques en dioxygène et dioxyde de carbone.
- Solution 1-16 : solution déjà présente dans le modèle non polluée.
- Equilibrium phases X – X : phases minérales en équilibre avec les solutions
- Transport avec un pas de temps correspondant avec le temps de mise en place des terrils.

Les résultats n'ont pas été représentés ici du fait des valeurs de concentrations très supérieures pour les éléments Plomb, Zinc et Cadmium par rapport aux valeurs de concentrations sur les lixiviats. Cela met en évidence que les phénomènes en présence dans le milieu étudié sont beaucoup plus complexes qu'une approche simplifiée sur PHREEQC.

La modélisation géochimique doit prendre en compte beaucoup d'éléments qui se produisent au sein du milieu : Adsorption - Relargage, Précipitations, Dissolutions, Réactions et Echanges ioniques. Par conséquent, il est très difficile de représenter la totalité des réactions potentielles pouvant se produire dans le milieu.

Pour comparer, dans la plupart des études réalisées sur les éléments traces métalliques, le Zinc migre plus rapidement dans les sols alors qu'en l'occurrence dans le cas présent, la rétention du Zinc est très importante dans le toit des alluvions.

C'est pourquoi nous avons préféré réaliser une modélisation analytique en 1 dimension à l'aide de la formule du transport pour élaborer une première prise de point de vue afin de comprendre et d'assimiler le transport des éléments Zn et Pb.

Modélisation analytique

L'objectif de cette modélisation analytique est de retrouver l'évolution de la concentration des éléments Zinc et Plomb en fonction de la profondeur (modélisation en 1 dimension). Pour se faire toutes les composantes utiles à la réalisation de la modélisation analytiques doivent être préalablement définies.

L'équation de modélisation du transport et dispersion de solutés (ici Zn et Pb) est la suivante :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{\alpha_L vt}} \right)$$

Avec :

- $C(x, t)$: Concentration du soluté en fonction de la distance (ici profondeur) et du temps en mg/L ;
- C_0 : Concentration initiale (ici en sortie de terrils) en mg/L ;
- erfc : fonction d'erreur ($\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ et $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$) ;
- x : distance (ici profondeur) en m
- v : vitesse de pores ($\frac{\text{vitesse d'infiltration}}{\text{porosité}}$) en m/s ;
- t : temps en s ;
- α_L : dispersivité longitudinale en m.

Attention, ici la vitesse de pores doit prendre en compte un facteur de retard R_f des éléments Pb et Zn présent naturellement. Le facteur de retard prend en compte la sorption de l'élément à la surface du solide mais aussi sa libération dans la phase liquide sujette à l'écoulement. Par conséquent, la vitesse de pores doit être divisée par ce facteur de retard. La formule du facteur de retard est la suivante :

$$R_f = 1 + \frac{1 - n}{n} \rho_s K_d$$

Avec :

- R_f : facteur de retard ;
- n : porosité ;
- ρ_s : masse volumique du solide en kg/L

- K_d : coefficient de partition entre le solide et la phase dissoute

$$\left(\frac{\text{Concentration sur le solide}}{\text{Concentration dans le liquide}} \right)$$
 en L/kg.

Pour obtenir une modélisation analytique viable, il est donc primordial de définir et quantifier toutes ces composantes dans un premier temps.

Définition des différents paramètres :

Concentration initiale (C_0) :

La valeur de la concentration initiale est prise en sortie de terrils. En effet, le point le plus important au niveau de cette étude est de comprendre comment les principaux éléments (Zn et Pb) se comportent au niveau du site.

Ces concentrations seront prises sur les résultats sur lixiviats moyens à 3 mètres de profondeur que nous avons réalisés au laboratoire ENSEGID : 1,35 g/L pour le Zn et 0,06 mg/L pour le Pb.

Remarque :

Ces valeurs sont réellement discutables car elles correspondent aux résultats sur lixiviats et donc aux éléments disponibles mais également adsorbés à la surface des grains de sols et donc pas à ce qui est facilement mobilisable. Nous verrons par la suite que ces valeurs de concentrations ont été légèrement surestimées.

Vitesse de pores (v) :

Pour obtenir cette vitesse de pores, il est donc indispensable de définir la vitesse d'infiltration. Cette vitesse d'infiltration n'est autre qu'ici la précipitation efficace (précipitation totale – évapotranspiration) au niveau de la zone d'étude.

Le schéma simplifié (Figure 20) suivant illustre la zone d'étude.

Les données de précipitations sont issues des mesures effectuées par la station pluviométrique de Mr Delmot au Mas des Avinières à proximité du site. Elles font état d'environ 1430 mm/an de précipitations moyennes

Aucune donnée d'évapotranspiration n'est disponible à proximité immédiate du site. Cependant, des données sont disponibles sur internet. Ces données font état d'environ 600 mm/an d'évapotranspiration moyenne (pour Avignon : 100 km à l'Est).

Par conséquent, les précipitations efficaces moyennes au niveau de la zone d'étude sont d'environ 830 mm/an. Ceci nous donne lors une vitesse d'infiltration de 830 mm/an ou encore 2,2 mm/jour équivalent à $2,63 \cdot 10^{-8}$ m/s.

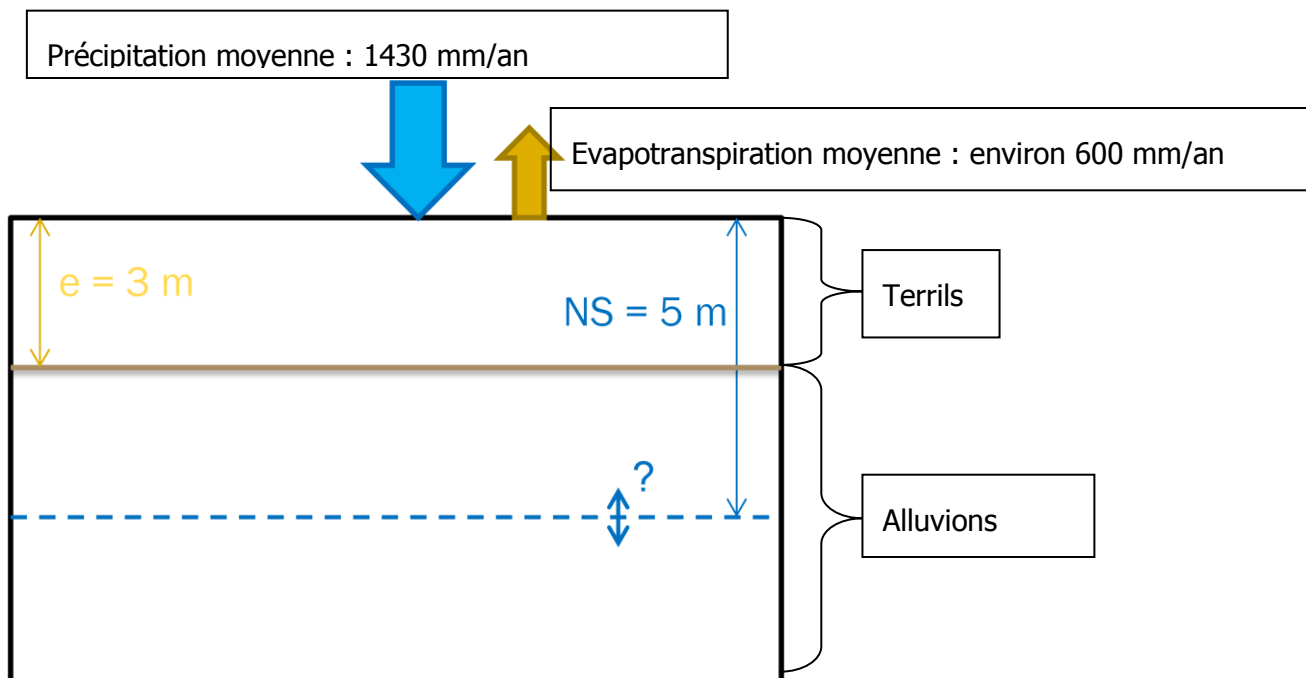


Figure 20 : Schéma simplifié du milieu étudié

La valeur de porosité des sols en présence au niveau de la zone d'étude pose par contre un certain degré d'incertitude. En effet pour mesurer le rapport entre le volume de vide et le volume total, il faut pour cela un sol non remanié et donc intact. Cette mesure pourrait se faire à l'aide d'une carotte intacte des terrils mais aussi une carotte intacte des alluvions. Dans le cas présent, nous avons estimé une porosité moyenne de 0,25. Bien sur ceci reste discutable.

Avec une vitesse d'infiltration de $2,63 \cdot 10^{-8}$ m/s et une valeur de porosité d'environ 0,25, la vitesse de pores est donc égale à $1,05 \cdot 10^{-7}$ m/s.

Remarque :

- 1) La valeur d'infiltration reste discutable car les approximations faites ne prennent pas en compte l'éventualité de la saturation des sols et donc du ruissellement lors d'épisodes pluvieux de fortes intensités et de courtes durées (alors que la zone d'étude est localisée dans une région sujette aux épisodes cévenoles). Ceci diminuera alors la quantité de précipitation efficace s'infiltrant dans les sols.
- 2) Pour une valeur de porosité de 0,20, la valeur de vitesse de pores serait de $1,32 \cdot 10^{-7}$ m/s. La variation est donc minime ($2,7 \cdot 10^{-8}$ m/s). La quantification des précipitations efficaces réelles au niveau de la zone d'étude reste alors primordiale pour réaliser une modélisation analytique précise.

Temps (t) :

Le temps auquel nous voudrions nous situer dans la modélisation est en réalité celui qui correspond à la date de mise en place des terrils. D'après le bureau d'étude TESORA, la date de mise en place des terrils au niveau des Pz 1, 2 et 3 se situera dans les années 1920-

1930. Par différence par rapport à la date de réalisation de cette étude, on peut donc estimer ce temps à environ 90 ans soit environ $2,84 \cdot 10^9$ s.

Masse volumique du solide (ρ_s) :

La mesure de la masse volumique du solide doit être réalisée directement sur les prélèvements mais faute d'avoir des échantillons en quantité suffisante lors de la réalisation de l'étude, nous n'avons obtenu cette donnée. Par défaut, nous avons utilisé la masse volumique du Quartz qui est de 2,65 kg/L.

Par la suite et lors de modélisation plus poussée, il serait très important de quantifier à la fois la masse volumique des terrils mais aussi la masse volumique des alluvions.

Coefficient de partition (K_d) :

Le coefficient de partition se définit comme le ratio entre la concentration présente sur le solide C_s et celle présente dans l'eau C_w .

Le bureau d'étude TESORA ayant mesuré les concentrations des éléments Zn et Pb sur le solide à l'aide de la Fluorescence X, nous avons donc réalisé le rapport entre ces concentrations sur le solide en mg/kg et les valeurs obtenus sur lixiviations au laboratoire ENSEGID en mg/L. Les Figures 21 et 22 illustrent les résultats obtenus.

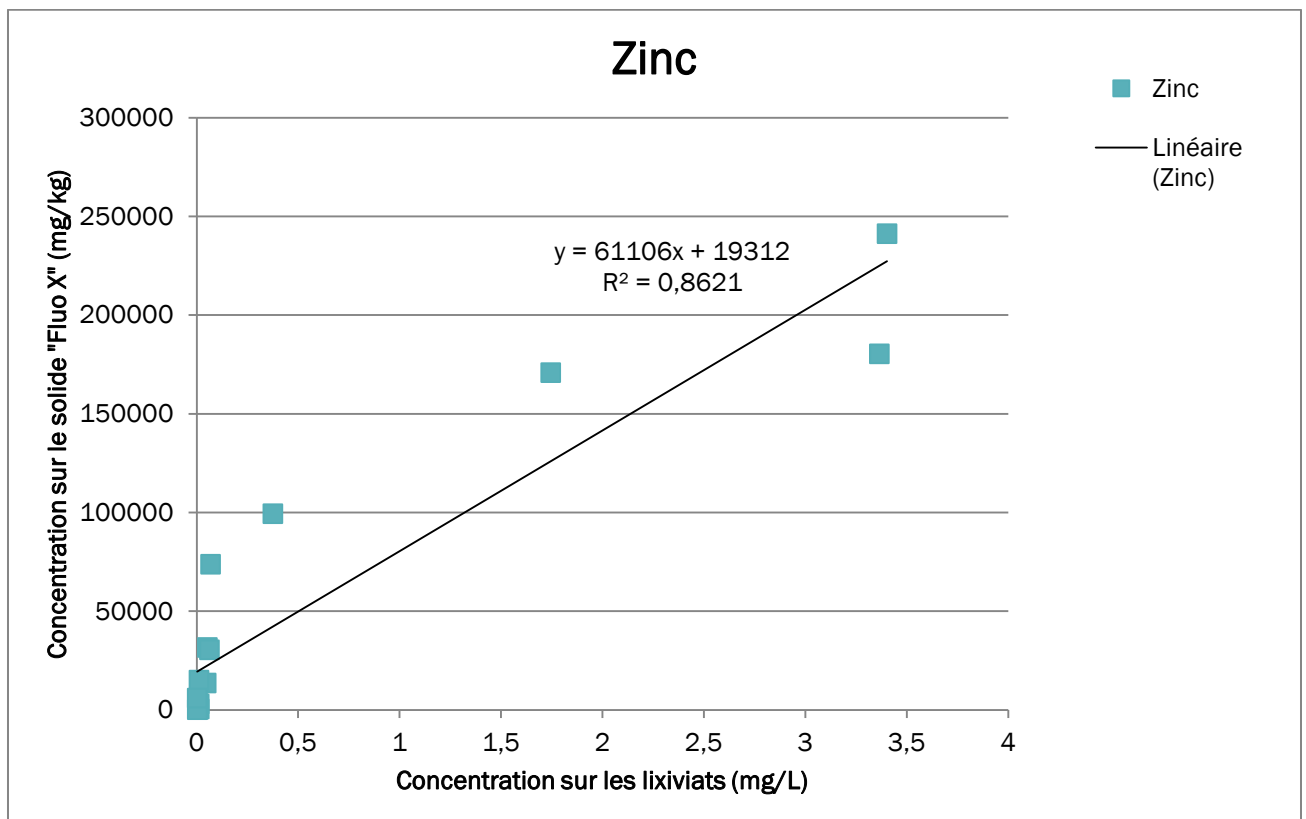


Figure 21 : Graphique de représentation du coefficient de partition pour le Zinc

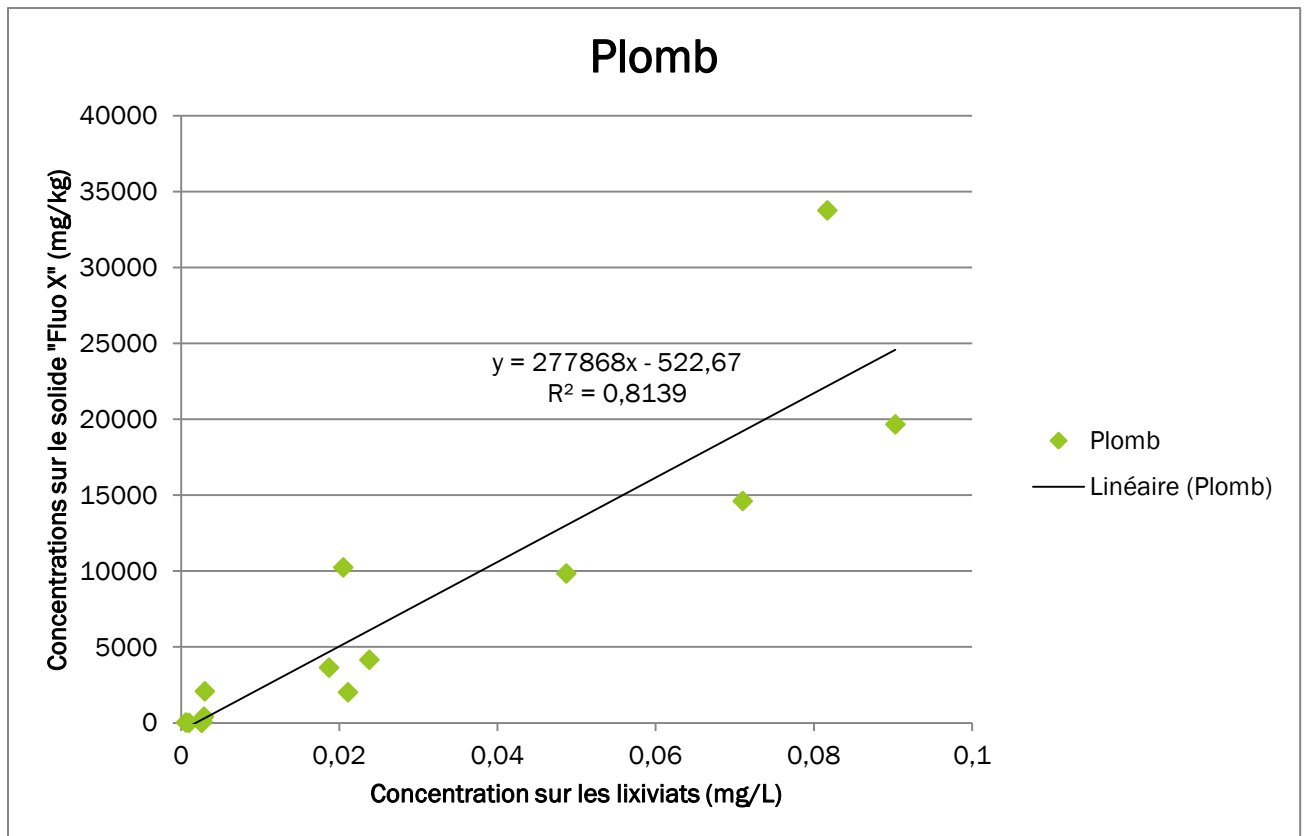
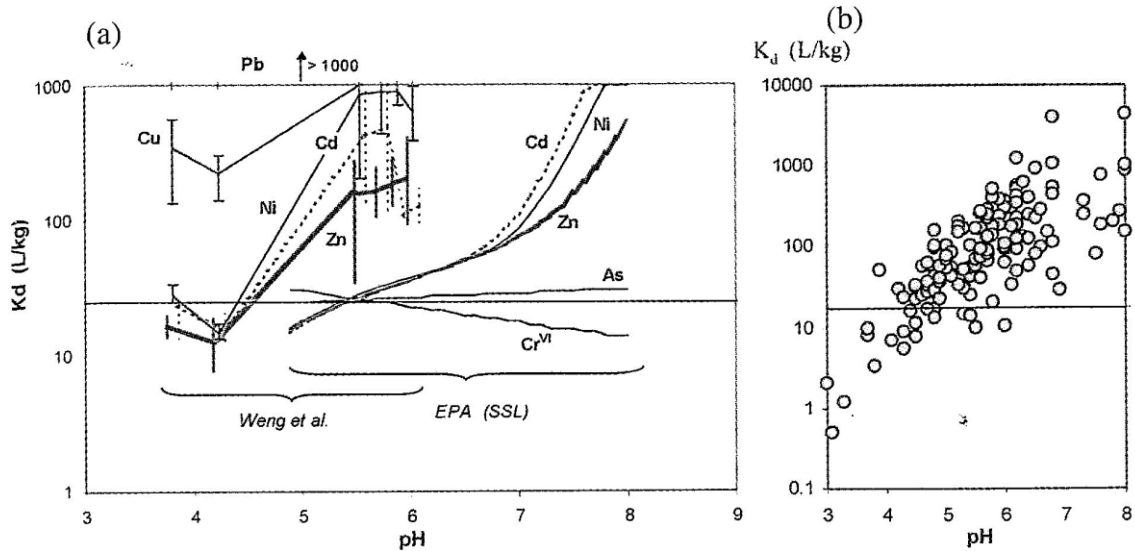


Figure 22 : Graphe de représentation du coefficient de partition pour le Plomb

Le coefficient de partition n'est défini normalement que pour un ratio entre les concentrations sur le solide et les concentrations dans le liquide constant. Ceci se vérifie sur les graphes par une droite de régression affine passant par l'origine.

On remarque sur ces deux graphiques que ce n'est pas le cas. De plus, dans les études jusque là réalisées sur les coefficients de partition (Figure 23), les valeurs de K_d sont très élevées. Normalement le K_d pour le Zinc est inférieur à 1 000 or dans le cas de nos expériences celui-ci est supérieur à 10 000 L/kg. Pour le Plomb, dans le cas de notre étude, le K_d est supérieur à 100 000 L/kg alors que dans la littérature celui-ci est supérieur à 1 000.



(a) Quelques isothermes de sols : moyenne établie pour le calcul des SSL et étude comparative sur 15 sols de (Weng *et al.*, 2001) ; (b) Exemple de l'adsorption de Cd sur un grand nombre de sols (EPA) : variation du K_d .

Figure 23 : Représentation de quelques coefficients de partitions (Source : Chimie et pollutions des eaux souterraines, O. Atteia)

Par conséquent, le calcul du coefficient de partition que nous avons réalisé à partir de nos expériences et des résultats obtenus par Fluorescence X n'est pas applicable sur la modélisation que nous avons réalisée et présentée par la suite. Ce coefficient sera adapté en fonction des résultats obtenus lors de la modélisation.

Dispersivité longitudinale (α_L) :

La dispersion longitudinale peut se définir comme l'étalement de la concentration en polluant (ici les éléments traces métalliques) du aux différences de vitesses des particules dans un milieu poreux.

Dans le cas présent, et tout comme le coefficient de partition, ce facteur va devoir être adapté en fonction des résultats de la modélisation et des résultats issus des analyses sur lixiviats.

Approches de modélisation

La Figure 24 qui suit illustre une première approche de modélisation pour le transport du Zinc en 1D au niveau du Pz 1.

Remarque : Il est important de préciser que pour tous les graphes suivants le niveau à 0 m de profondeur correspondent en fait à la profondeur 3 m réelle c'est-à-dire le mur des terrils.

Pour rappel, seule la vitesse de pore n'est pas discutable ou du moins du même ordre de grandeur. C'est pourquoi, nous avons décidé de réaliser une deuxième approche de modélisation (Figure 25) avec d'autres paramètres afin de les comparer entre elles.

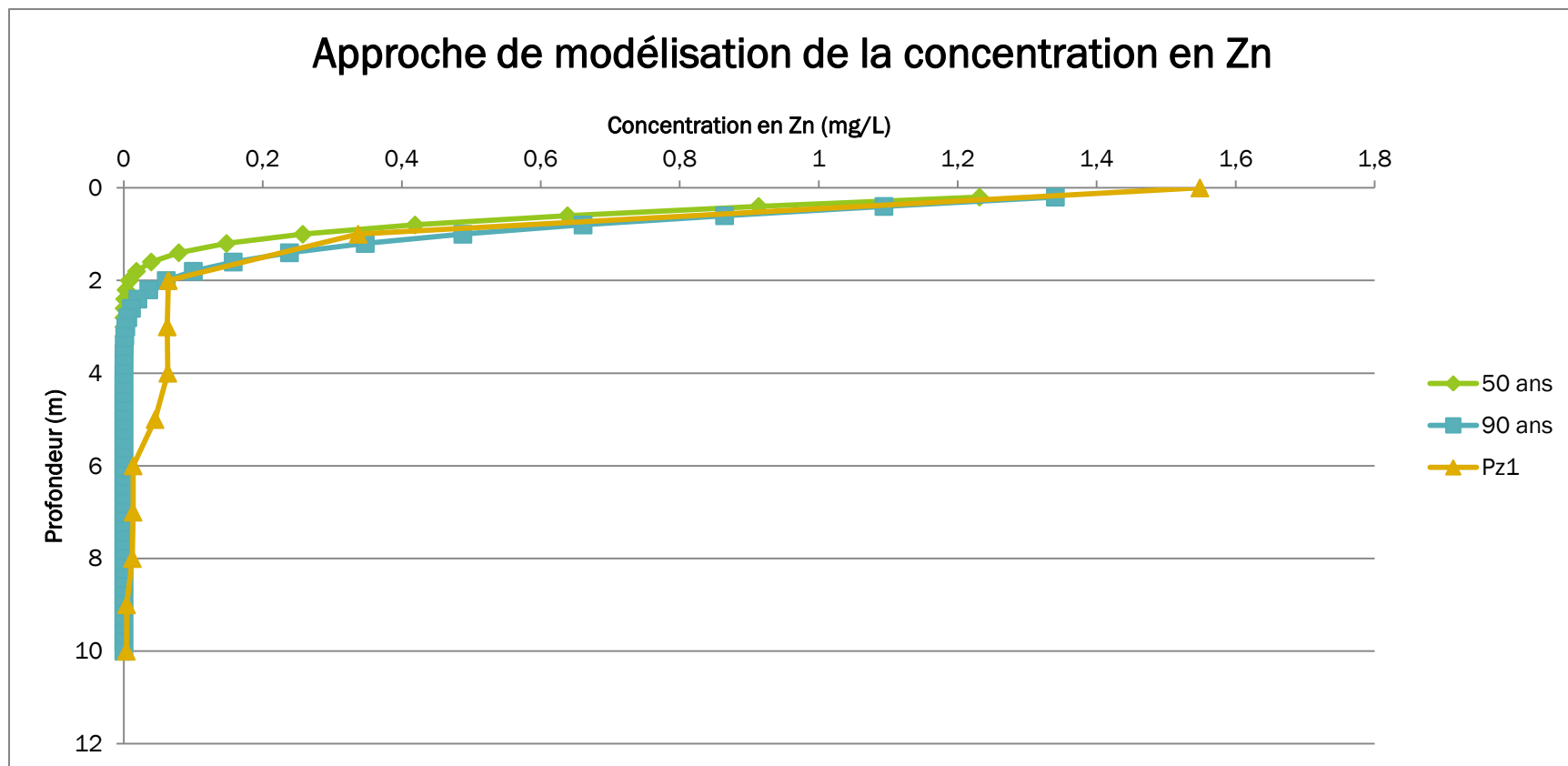


Figure 24 : Première approche de modélisation pour les concentrations en Zinc

Les différents paramètres prient pour la réalisation de ce modèle analytique simplifié sont synthétisés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Paramètres utilisés pour la première approche de modélisation

C_0 (mg/L)	v (m/s)	n	K_d (L/kg)	ρ_s (kg/L)	R_f	α_L (m)
3	1,04E-07	0,25	500	2,65	3976	0,0015

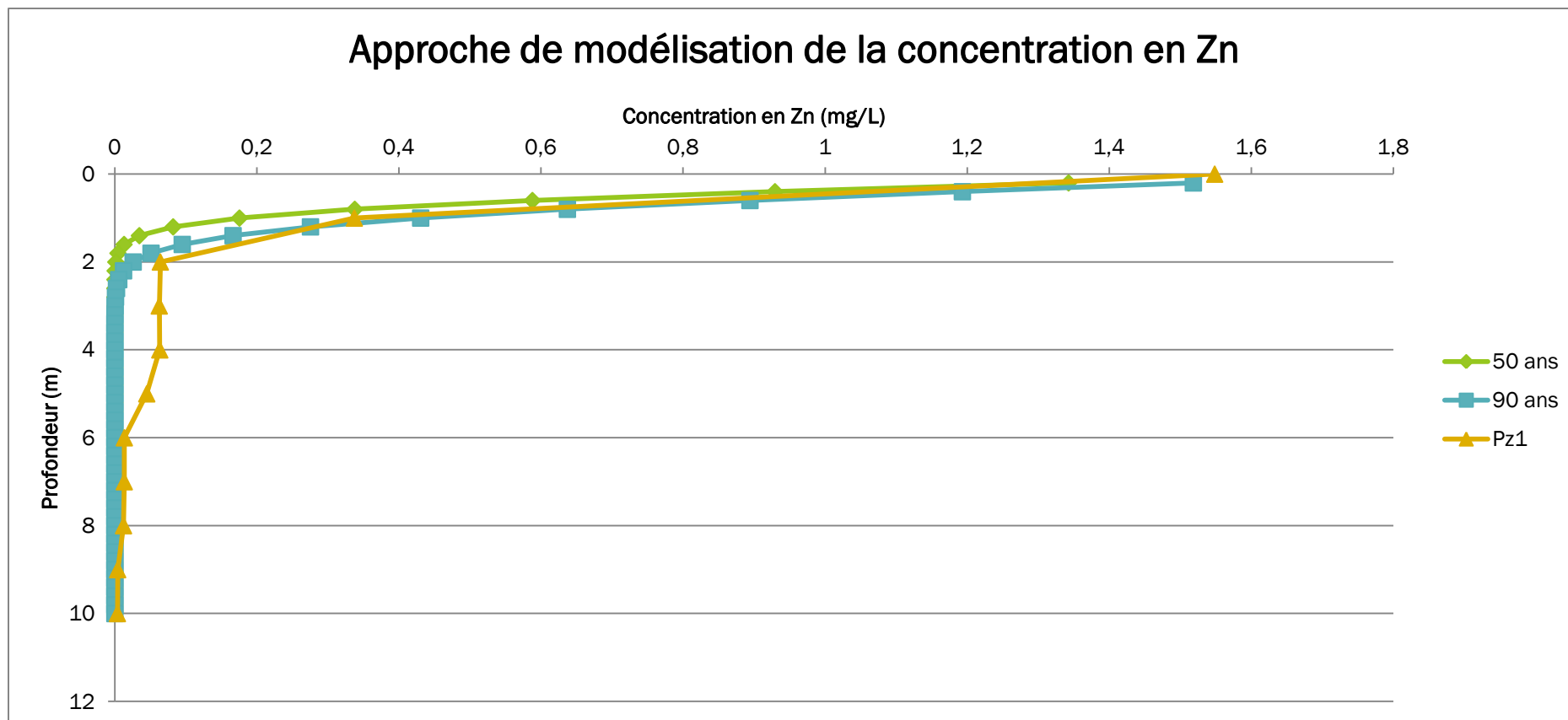


Figure 25 : Deuxième approche de modélisation pour les concentrations en Zinc

Les différences sont peu visibles pourtant les facteurs pris pour cette deuxième approche sont bien différents (voir tableau suivant).

Tableau 6 : Paramètres utilisés pour la deuxième approche de modélisation

C_0 (mg/L)	v (m/s)	n	K_d (L/kg)	ρ_s (kg/L)	R_f	α_L (m)
3,2	1,04E-07	0,15	150	2,3	1956	0,001

Les deux approches de modélisation réalisées montrent une certaine cohérence sur les deux premiers mètres et ceci malgré les différences numériques prises pour les paramètres utiles à la modélisation. Cependant, les concentrations sur lixiviats au niveau du Pz1 entre 2 et 6 m sont supérieures par rapport aux deux approches de modélisations.

La mesure de la porosité, masse volumique et coefficient de partition des terrils ainsi que des alluvions restent cependant indispensable afin de se fixer clairement et définitivement des valeurs numériques pour la réalisation de la modélisation analytique.

Des expériences en laboratoire pour déterminer le coefficient de partition peut également être réalisé. Pour se faire, un protocole visant à fixer à différentes valeurs les concentrations des éléments Zn et Pb dans le liquide pour déterminer lorsque l'équilibre est atteint, les concentrations en Zn et Pb adsorbés sur le solide. Il faudrait pour ceci une grande quantité de sols (terrils et alluvions) et multiplier les expériences à différents degrés de concentrations en solutés des éléments Zn et Pb pour obtenir le même type de droite que les figures 21 et 22.

Une même approche de modélisation peut être réalisée pour le Plomb mais comme nous l'avons fait pour le Zinc, les paramètres doivent être préalablement définis de façon précise. Nous n'avons pas trouvé intéressant d'intégrer une simple figure pour vous montrer que nous avons fait quelque chose. Cependant, il est important de préciser que seul le coefficient de partition K_d sera différent entre l'approche de modélisation du Zinc et du Plomb.

Attention, il est important de rappeler que les concentrations sur lixiviats proviennent à la fois de la partie mobile de liquide et de la partie immobile de liquide ainsi que des éléments adsorbés sur les particules de sols. Dans les approches de modélisations réalisées, nous avons simplement pris en compte une méthode simplifiée ou l'approche géochimiste n'est pas prise en compte (précipitations ou dissolution de composés...).

Conclusion

Cette étude, réalisée sur 3 mois, nous a permis de toucher du doigt toute la complexité qui peut exister la réalisation d'une modélisation (géochimique ou analytique). Le fait que ce site soit réel et pose un problème pour la population nous a vraiment impliqués dans cette étude et nous a fait apprécier cette étude de bout en bout.

La réalisation d'une telle étude prend beaucoup plus temps et c'est le principal problème que nous avons rencontré pendant ces 3 mois. Un milieu naturel n'est jamais ou presque jamais compréhensible et analysable dans un laps de temps aussi court.

Ce que nous avons voulu vous montrer dans ce présent rapport est que nous pouvons arriver à toucher du bout du doigt ce qu'il se passe réellement dans le milieu naturel du bureau d'étude mais ceci se fait au détriment de simplifications pour lesquelles il faut prendre des pincettes.

L'une des meilleures méthodes pour se rapprocher des conditions réelles du milieu et qui peut être réalisée dans le cas de cette étude complexe est de développer des essais en colonnes : c'est-à-dire sur des carottes de sols de la zone d'étude où l'on va pouvoir directement mesurer à la fois les différents paramètres utiles à la modélisation analytique mais aussi mesurer directement les flux de sortie des ions Zn et Pb problématique dans le cas de cette étude. Cette méthode permettrait de déduire directement si chacun des terrils au niveau de Saint-Laurent-Le-Minier impactent réellement les eaux souterraines ou si les eaux souterraines sont ou ont été impactés par des sources antérieures ou plus en amont hydraulique ou naturellement par la présence des minerais tels que la smithsonite, la cérusite ou la galène.

Les deux rédacteurs que nous sommes conseillent donc de réaliser des essais sur colonnes pour voir réellement comment se comportent les sols en présence au niveau de d'étude car aucune modélisation aussi complexe quelle soit ne pourra reproduire la réalité du milieu.

Bibliographie

Ouvrages/Documentation

Académie des Sciences. . Rapport 42 : Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion

ATTEIA, O. Chimie et pollution des eaux souterraines, *Tec & Doc Lavoisier*

BUCHTER, B., HINZ, C., GFELLER, M. and FLÜHLER, H. Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1996**, vol 60, p 716-721.

BRGM (coordonné par Z. JOHAN et D. OHNENSTETTER). Gisements métallifères dans leur contexte géologique » n° 158 -1988 Vol II.

Baize, D., Tercé, M. Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales, *INRA Editions*

CAROLL, S.A., O'DAY, P.A. and PIECHOWSKI, M. Rock – water interactions controlling zinc, cadmium, and lead concentrations in surface waters and sediments, U.S. Tri-state mining district. 2. Geochemical interpretation. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, vol 32, n° 7, p 956-965.

CHIARELLO, R.P., STURCHIO, N.C., GRACE, J.D., GEISSBUHLER, P., SORENSEN, L.B., CHENG, L. and XU, S. Otavite-calcite solid-solution formation at the calcite-water interface studied in situ by synchrotron X-ray scattering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1997**, vol 61, n° 7, p 1467-1474.

CRAIG, M. Bethke Géochimie et Biogéochimie Reaction Modeling, *Second Edition*

DAVIS, J.A., COSTON, J.A., KENT, D.B. and FULLER, C.C. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environ. Sci. Technol.*, **1998 a**, vol 32, p 2820-2828.

FEVRIER, L. *Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvioglacière carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire.* Thèse Laboratoire des Sciences de l'Environnement de l'ENIPE. **2001**, 333 p

FULGHUM, J.E., BRYAN, S.R. and LINTON, R.W. Discrimination between adsorption and coprecipitation in aquatic particle standards by surface analysis techniques : lead distribution in calcium carbonates. *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, vol 22, p 463-467.

HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **1983**, vol 47, p 47-51.

HOLM, P.E., ANDERSEN, B.B.H. and CHRISTENSEN, T.H. Cadmium solubility in aerobic soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1996**, vol 60, p 775-780.

ISENBECK, M., SCHRÖTER, J., TAYLOR, T., FIC, M., PEKDEGER, A. and MATTHESS, G. Adsorption/desorption and solution/precipitation behaviour of cadmium as influenced by the chemical properties of ground water and aquifer material. *Meyniana.*, **1987**, vol 39, p 7-21.

LE COFEC, Y. Sites et sols pollués 'Gestion des passifs environnementaux' *DUNOD*

Mc BRIDE, M.B. Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1980**, vol 44, p 26-28.

MADRID, L. and DIAZ-BARRIENTOS, E. Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. *J. Soil Sci.*, **1992**, vol 43, p 709-721.

MARTIN-GARIN, A. *Méthodologie d'étude et modélisation du transport d'éléments traces dans les aquifères. Application à la migration du cadmium dans un milieu saturé riche en calcite.* Thèse Géophysique : Université Joseph Fourier - Grenoble I, **2000**, 206 p.

MARTELL, A.E. and HANCOCK, R.D. *Metal complexes in aqueous solution.* New York : Plenum Press, **1996**. 253 p. (Modern inorganic chemistry).

MASKALL, J.E. and THORNTON, I. Chemical partitioning of heavy metals in soils, clays and rocks at historical lead smelting sites. *Water, Air, Soil Pollut.*, **1998**, vol 108, p 391-409.

MILLER, C.W. and BENSON, L.V. Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system : Model development and application. *Water Resour. Res.*, **1983**, vol 19, n° 2, p 381-391.

O'CONNOR, G.A., O'CONNOR, C. and CLINE, G.R. Sorption of cadmium by calcareous soils : influence of solution composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1984**, vol 48, p 1244-1247.

PAPADOPOULOS, P. and ROWELL, D.L. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.*, **1989**, vol 40, p 39-48.

PLASSARD, F. *Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eaux pluviales.* Thèse Analyse physico-chimique : Université Claude Bernard - Lyon 1, **1999**, 141 p.

RIMSTIDT, J.D., BALOG, A. and WEBB, J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1998**, vol 62, n° 11, p 1851-1863.

SANTILLAN-MEDRANO, J. and JURINAK, J.J. The chemistry of lead and cadmium in soil : solid phase formation. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **1975**, vol 39, p 851-856.

SIGG, L., BEHRA, P. and STUMM, W. *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* 3ème édition. Paris : Dunod, **2000**, 567 p.

SONG, Y., WILSON, M.J., MOON, H.-S., BACON, J.R. and BAIN, D.C. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Applied Geochemistry*, **1999**, vol 14, p 621-633.

STIPP, S.L., HOHELLA Jr., M.F., PARKS, G.A. and LECKIE, J.O. Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution : Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1992**, vol 56, p 1941-1954.

STURCHIO, N.C., CHIARELLO, R.P., CHENG, L., LYMAN, P.F., BEDZYK, M.J., QIAN, Y., YOU, H., YEE, D., GEISSBUHLER, P., SORENSEN, L.B., LIANG, Y. and BAER, D.R. Lead adsorption at the calcite-water interface : Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1997**, vol 61, n° 2, p 251-263.

TESORA et EAUGEO (Mr Dubéarnès), Rapport préliminaire sur Saint-Laurent-Le-Minier

TESORIERO, A.J. and PANKOW, J.F. Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, vol 60, n° 6, p 1053-1063.

WASAY, S.A., BARRINGTON, S. and TOKUNAGA, S. Retention form of heavy metals in three polluted soils. *Journal of Soil Contamination*, **1998**, vol 7, n° 1, p 103-119.

YARLAGADDA, P.S., MATSUMOTO, M.R., VAN BENSCHOTEN, J.E. and KATHURIA, A. Characteristics of heavy metals in contaminated soils. *J. Envir. Engrg.*, **1995**, vol 121, n° 4, p 276-286.

ZACHARA, J.M., KITTRICK, J.A., DAKE, S.E. and HARSH, J.B. Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1989**, vol 53, p 9-19.

ZACHARA, J.M., COWAN, C.E. and RESCH, C.T. Sorption of divalent metals on calcite.
Geochim. Cosmochim. Acta, **1991**, vol 55, p 1549-1562.

Sites internet

Site internet Wikipedia, 2013

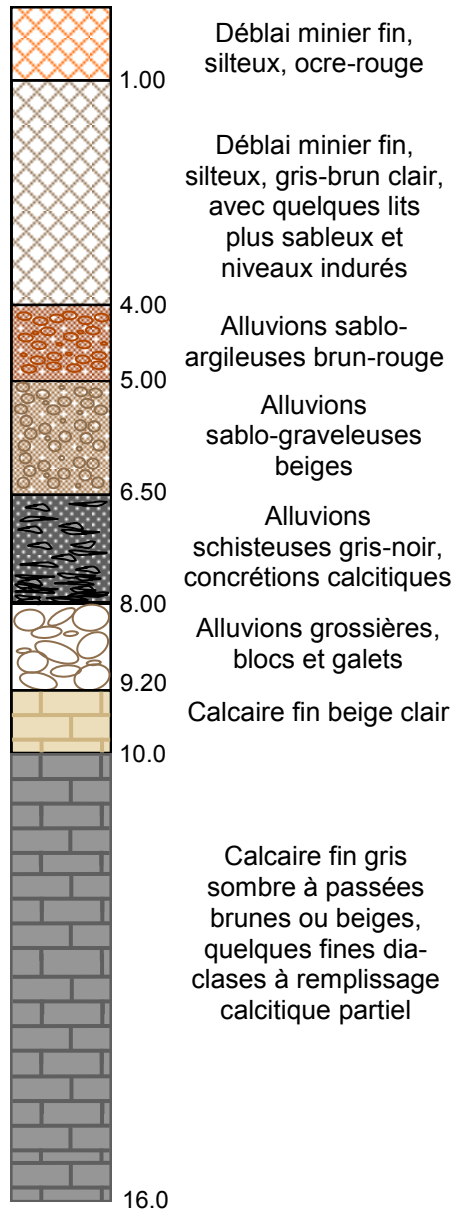
Site internet Re.S.Artes

Site internet aquavalor

Site internet INERIS

ANNEXES

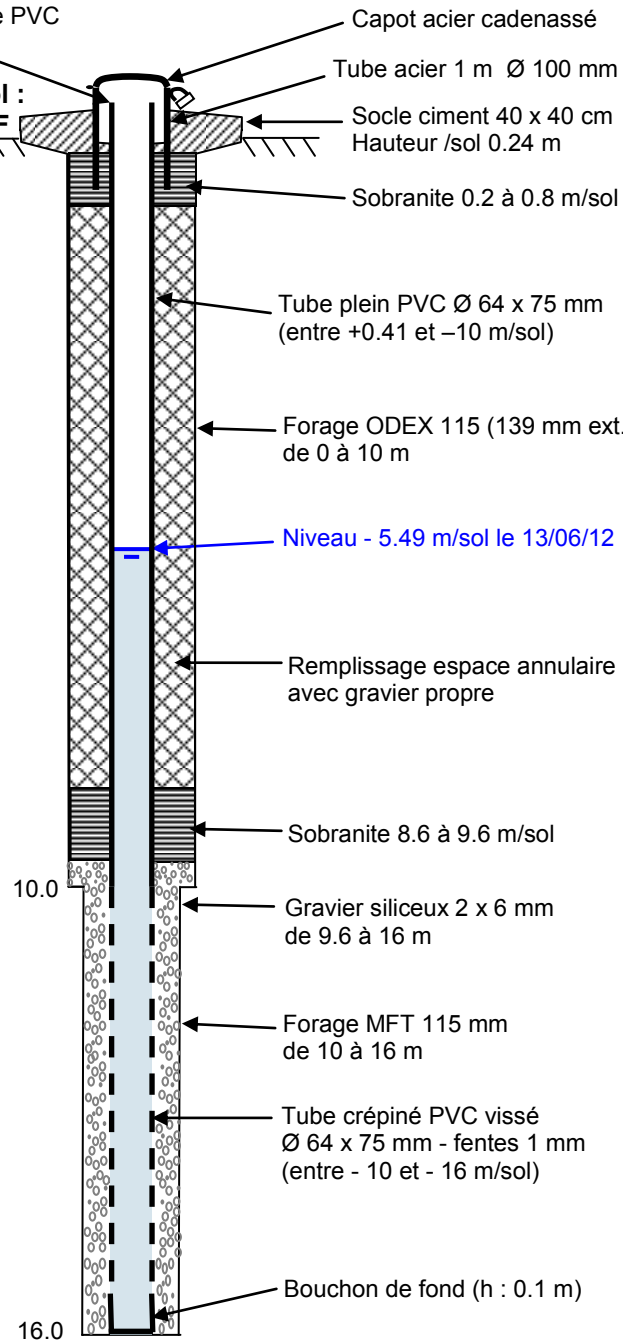
ANNEXE 1 :
Coupes synthétiques des piézomètres

Pz1

Repère : haut tube PVC + 0.41 m/sol

Altitude sol : 164.5 NGF

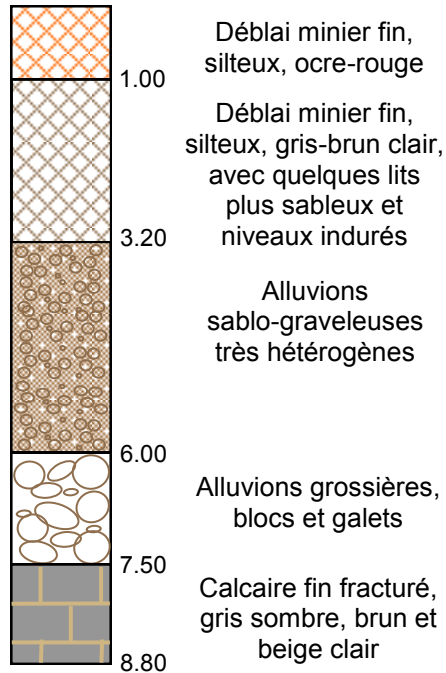
Terrain saturé



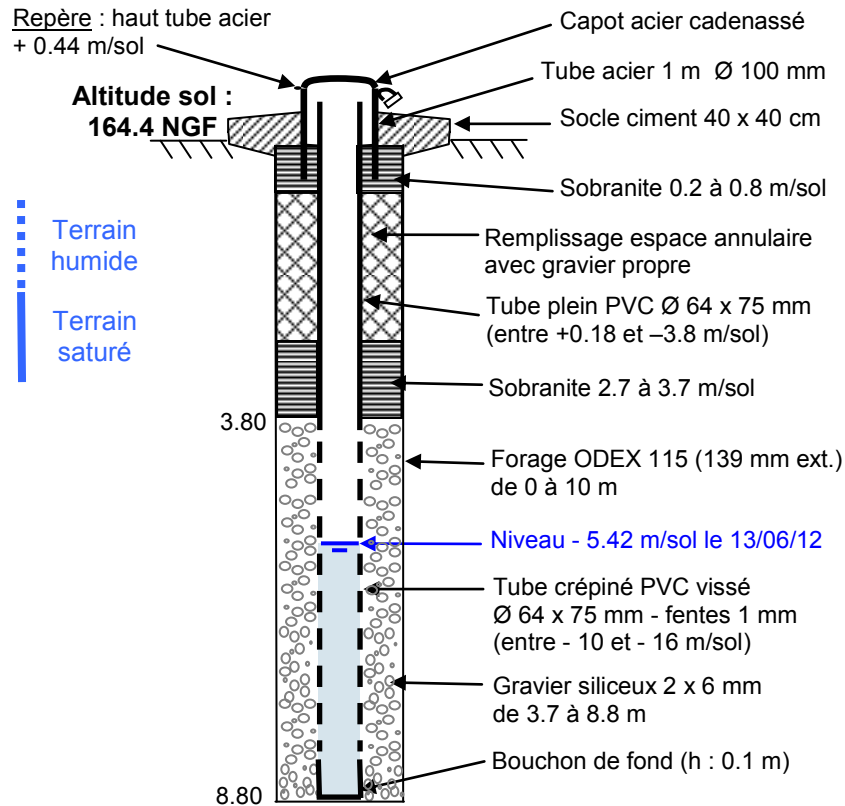
Titre Coupe géologique et technique du Pz1	Annexe N°	Date : 11/06/12
	Affaire A12-444	Réalisé par BRD Vérifié par EMV
Client : ADEME	Format : A4	Source
Site : St Laurent le Minier	eau géo · TESORA	

DIAGRAPHIES du 27/06/2012Température en °C Conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C**COUPE GEOLOGIQUE****COUPE TECHNIQUE**

Pz2

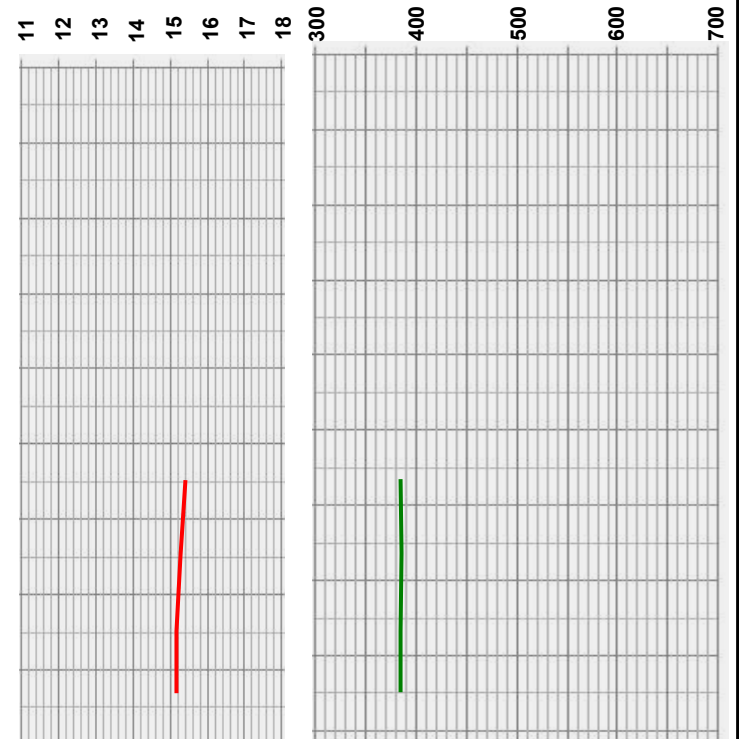


COUPE GEOLOGIQUE



COUPE TECHNIQUE

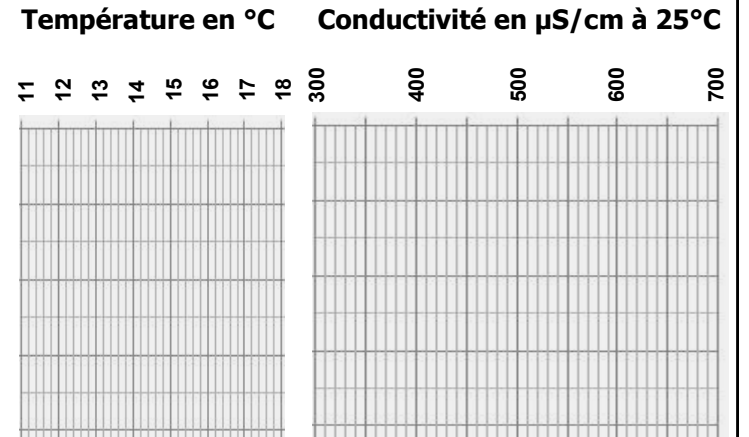
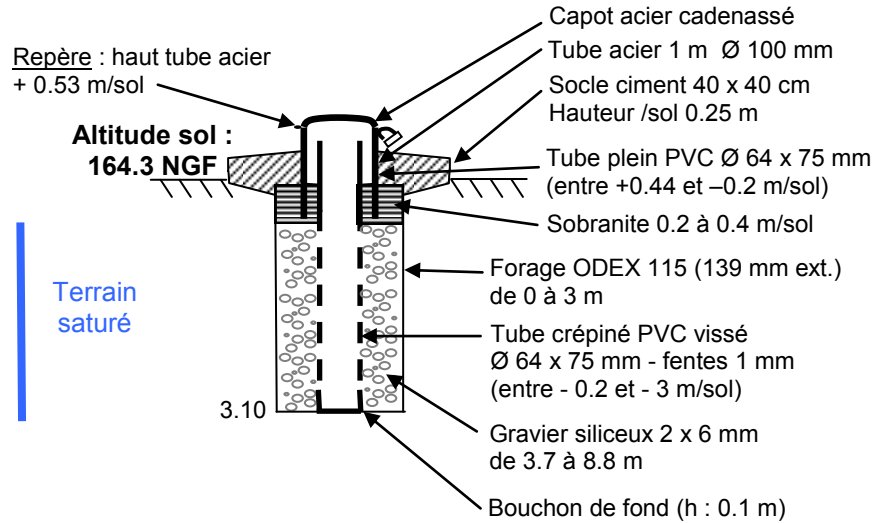
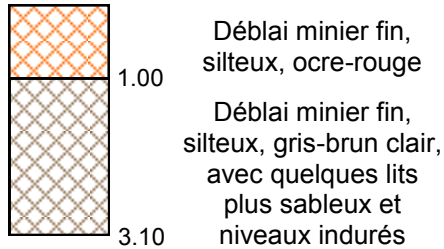
Température en °C Conductivité en µS/cm à 25°C



DIAGRAPHIES du 27/06/2012

Titre Coupe géologique et technique du Pz2	Annexe N°	Date : 11/06/12
	Affaire A12-444	Réalisé par BRD Vérifié par EMV
Client : ADEME	Format : A4	Source
Site : St Laurent le Minier	eau gé · TES RA	

Pz3



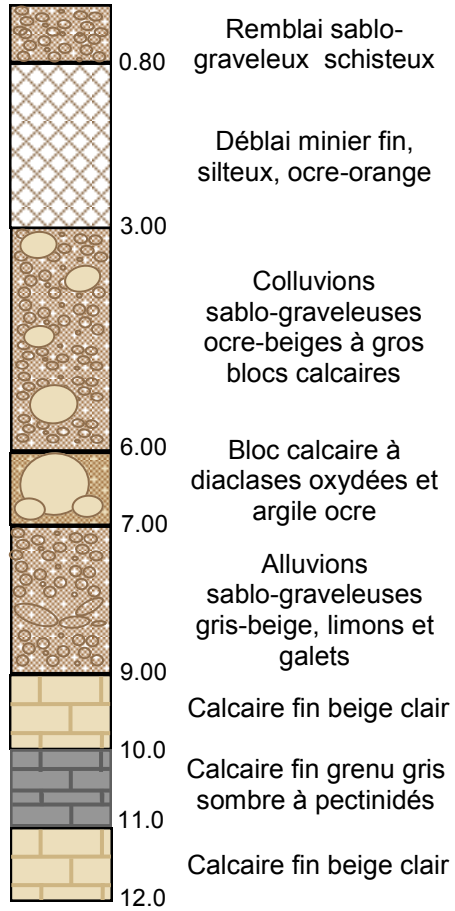
COUPE GEOLOGIQUE

COUPE TECHNIQUE

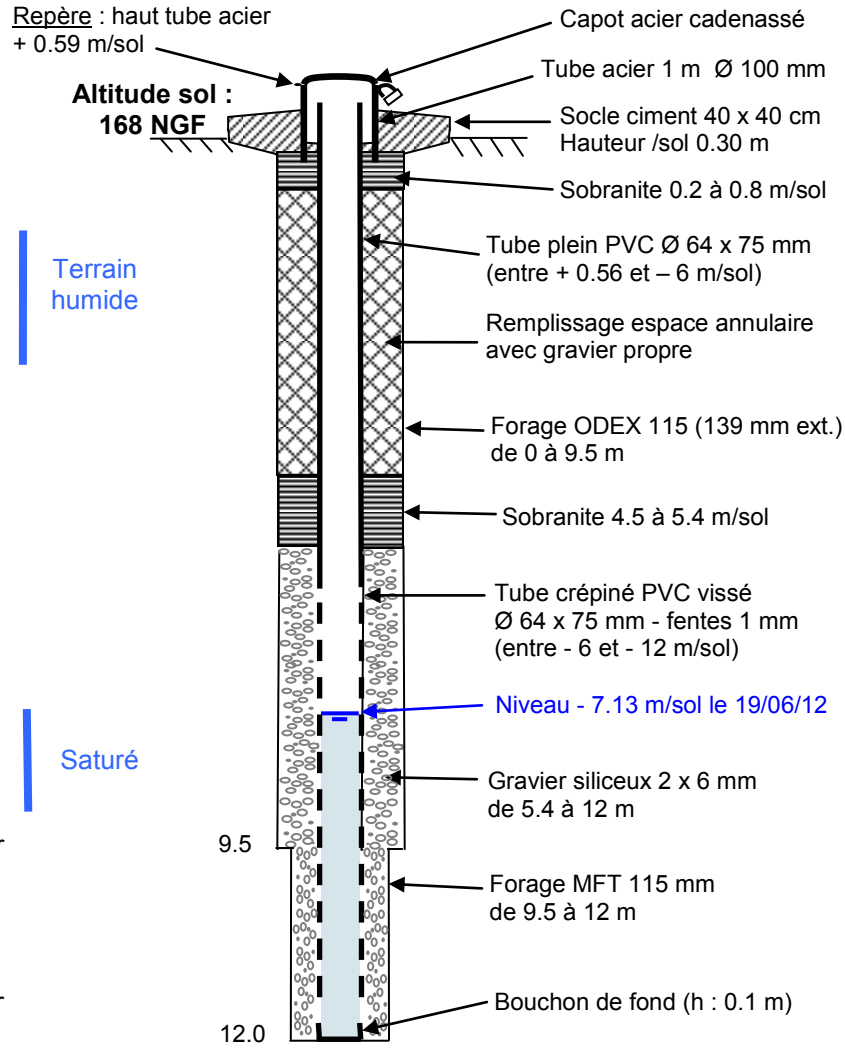
DIAGRAPHIES

Titre Coupe géologique et technique du Pz3	Annexe N°	Date : 11/06/12
	Affaire A12-444	Réalisé par BRD Vérifié par EMV
Client : ADEME	Format : A4	Source
Site : St Laurent le Minier	eau gé · TES RA	

Pz4

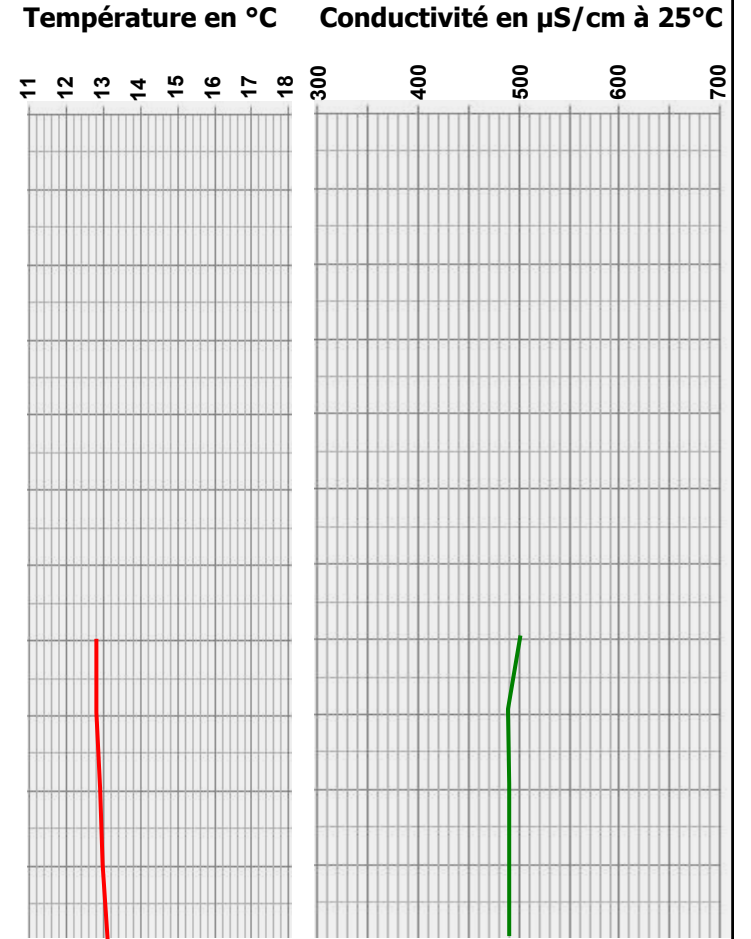




COUPE GEOLOGIQUE



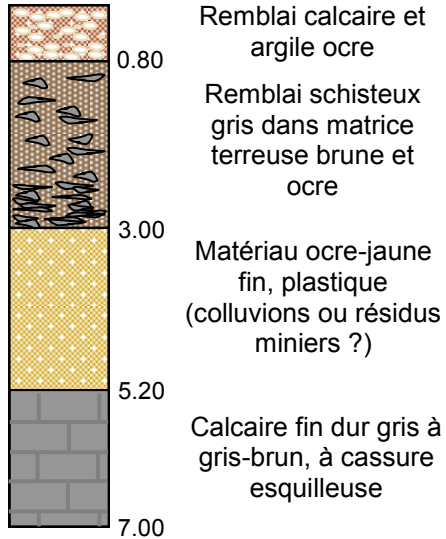
COUPE TECHNIQUE

DIAGRAPHIES du 19/06/2012

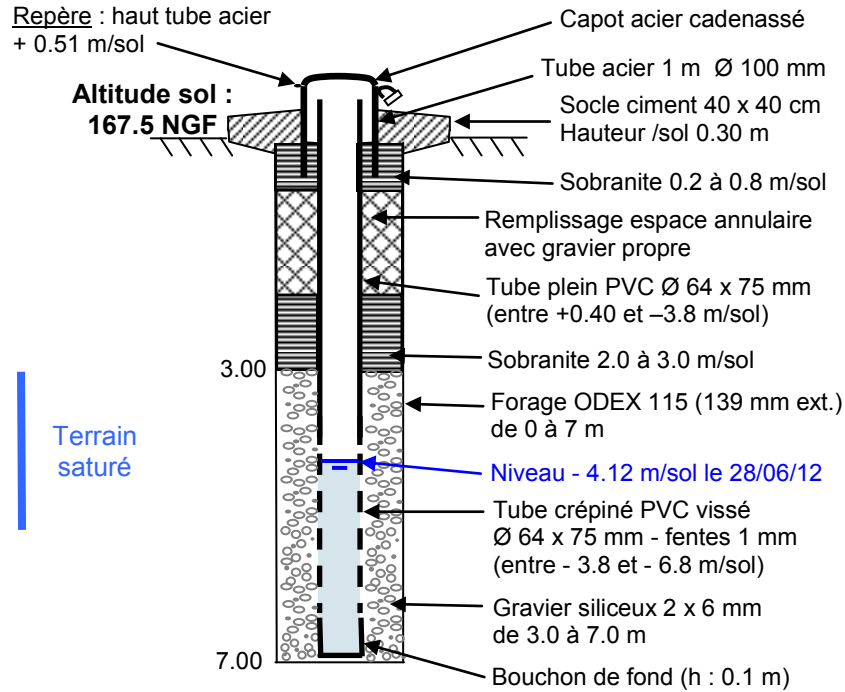


Titre Coupe géologique et technique du Pz4	Annexe N°	Date : 18/06/12
	Affaire A12-444	Réalisé par BRD Vérifié par EMV
Client : ADEME	Format : A4	Source
Site : St Laurent le Minier	eau gé  TESORA 	

Pz5

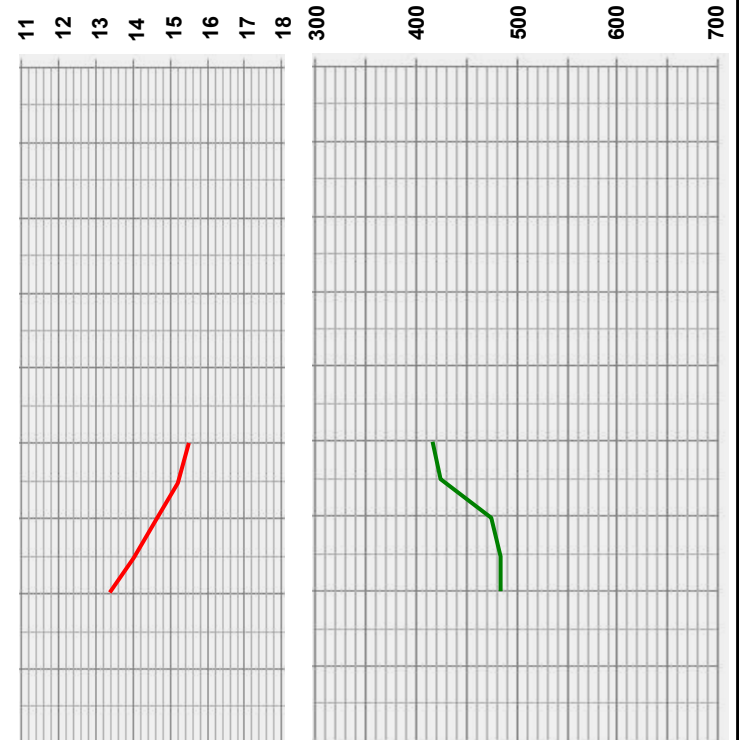


COUPE GEOLOGIQUE



COUPE TECHNIQUE

Température en °C Conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C



DIAGRAPHIES du 28/06/2012

Titre Coupe géologique et technique du Pz5	Annexe N°	Date : 11/06/12
	Affaire A12-444	Réalisé par BRD Vérifié par EMV
Client : ADEME	Format : A4	Source
Site : St Laurent le Minier	eau gé · TES RA	

ANNEXE 2 :
Résultats des analyses effectuées par le
bureau d'étude TESORA

eau géo TESORA			ADEME - SAINT LAURENT LE MINIER - ANALYSES EAUX SOUTERRAINES - PIEZOMETRES																				Tableau a			
Désignation d'échantillon	DATE	Limites et références de qualité *	Pz1 Bassin 1 - Calcaires (16 m)					Pz2 Bassin 1 - Alluvions (9 m)					Pz3 Bassin 1 - Dépôts miniers (3 m)			Pz4 Papèterie Sud - Calcaires (12 m)					Pz5 Papèterie Sud - Colluvions et calcaires (7 m)					
			27/06/12	27/08/12				27/06/12	27/08/12				27/06/12	27/08/12		27/06/12	27/08/12				27/06/12	27/08/12				
Mode prélèvement			P (1)	P (1)				P (2)	P (2)				Sec	Sec		P (3)	P (3)				P (4)	P (4)				
Température	°C	<25	15,2	19,9				17,8	21				13			13,4	14,1				15,4	19,9				
Conductivité	µS/cm à 25°C	200 à 1100	405	397				404	394				2350			467	410				442	423				
pH		6,5 à 9	8,14	7,55				7,97	7,53							7,84	7,42				7,78	7,12				
O2 %																										
Redox	mV		178,4	153				174,8	171							238,5	157				210,9	151				
Cations, anions et éléments non métalliques																										
Hydrogènocarbonates (HCO3)	mg/l E/L		240	-				230	-							270	-				260	-				
Chlorures (Cl)	mg/l E/L	250	4,1	-				4,1	-							4,5	-				4,2	-				
Nitrates (NO3)	mg/l E/L	50	2,2	-				2,1	-							3,8	-				<1	-				
Nitrates (NO3-N)	mg/l E/L		0,5	-				0,47	-							0,86	-				<0,23	-				
Sulfates (SO4)	mg/l E/L	250	15	-				13	-							20	-				20	-				
Carbonate (CO3)	mg/l E/L		0	-				0	-							0	-				0	-				
Calcium (Ca)	mg/l E/L		67	-				68	-							600	-				920	-				
Fer (Fe)	mg/l E/L		0,27	0,17				0,025	0,2							30	2				10	1,6				
Potassium (K)	mg/l E/L		1	-				0,69	-							4,8	-				5,4	-				
Magnésium (Mg)	mg/l E/L		14	-				14	-							70	-				36	-				
Manganèse (Mn)	µg/l E/L		31	27				22	32							1200	120				330	86				
Sodium (Na)	mg/l E/L	200	5,3	-				4,9	-							7,3	-				6,8	-				
Phosphore (PO4-P)	mg/l E/L		0,34	-				0,049	-							4	-				1,5	-				
Métaux																										
Antimoine (Sb)	µg/l E/L		<10	<10				<10	<10							15	12				<10	<10				
Arsenic (As)	µg/l E/L	250	<10	<10				<10	<10							93	<10				21	<10				
Plomb (Pb)	µg/l E/L	50	19	13				15	17							860	74				250	48				
Cadmium (Cd)	µg/l E/L		1,1	1				1,5	2							7,7	0,7				5,1	0,7				
Chrome (Cr)	µg/l E/L	250	4	3				<1	7							39	5				22	6				
Nickel (Ni)	µg/l E/L		5	2				<2	4							53	4				25	6				
Strontium (Sr)	µg/l E/L		77	85				69	85							320	94				770	180				
Thallium (Tl)	µg/l E/L		<3	<3				<3	<3							12	<3				12	<3				
Zinc (Zn)	µg/l E/L		210	250				240	270							3200	290				690	110				
Mercure (Hg)	µg/l E/L	200	<0,2	1,1				<0,2	<0,2							<0,2	<0,2				<0,2	<0,2				

* En bleu : Limites de qualité Arrêté 1/11/2007

* En vert : références de qualité Arrêté 1/11/2007

Modes de prélèvement : EJ : Echantillonneur Jetable ; Pompe (1) : Pompe électrique immergée ; le numéro entre parenthèse indique l'ordre des prélèvements au cours de la campagne

Analyses :



Valeur supérieure à la limite de qualité de l'arrêté du 01/11/2007



Concentration élevée (pas de référence de qualité réglementaire)

WESSLING



Valeur supérieure à la référence de qualité de l'arrêté du 01/11/2007



Concentration anormale, valeur modérée

Désignation d'échantillon	Unité	Limites et références de qualité *	Source 1 - Galerie haute "Maison Delmot"				Source 2 - Galerie basse "Bassin poissons"				Source 3 - sud		Source 4 barrage			
			27/06/12	28/08/12			27/06/12	28/08/12			27/06/12		27/06/12			
DATE			27/06/12	28/08/12					27/06/12	28/08/12					27/06/12	
Mode prélèvement																
Température	°C	<25	13,8	14				13,1	13,5					15,2		18,5
Conductivité	µS/cm à 25°C	200 à 1100	493	468				904	916					581		404
pH		6,5 à 9	8,58	8,26				8,38	7,94					8,55		8,11
O2 %	mg/l			9,84					9,98							
Redox	mV		265,8	158				201,2	187					189,1		196
Cations, anions et éléments non métalliques																
Hydrogènocarbonates (HCO3)	mg/l E/L		190	-				380	-					330		240
Chlorures (Cl)	mg/l E/L	250	3,9	-				7,5	-					5		4,1
Nitrates (NO3)	mg/l E/L	50	1,7	-				<1	-					<1		1,8
Nitrates (NO3-N)	mg/l E/L		0,38	-				<0,23	-					<0,23		0,41
Sulfates (SO4)	mg/l E/L	250	97	-				210	-					40		14
Carbonate (CO3)	mg/l E/L		0	-				0	-					2,4		0
Calcium (Ca)	mg/l E/L		69	-				10	-					68		64
Fer (Fe)	mg/l E/L		0,22	0,057				0,068	0,11					0,074		0,036
Potassium (K)	mg/l E/L		1,3	-				0,65	-					0,97		0,66
Magnésium (Mg)	mg/l E/L		24	-				53	-					34		15
Manganèse (Mn)	µg/l E/L		27	30				20	32					17		19
Sodium (Na)	mg/l E/L	200	4,7	-				11	-					5,2		5
Phosphore (PO4-P)	mg/l E/L		0,055	-				0,03	-					<0,03		0,077
Métaux																
Antimoine (Sb)	µg/l E/L		<10	<10				<10	<10					<10		<10
Arsenic (As)	µg/l E/L	250	<10	<10				14	13					<10		<10
Plomb (Pb)	µg/l E/L	50	40	16				<10	<10					<10		21
Cadmium (Cd)	µg/l E/L		0,8	0,7				<0,5	<0,5					<0,5		2
Chrome (Cr)	µg/l E/L	250	1	1				<1	<1					1		1
Nickel (Ni)	µg/l E/L		5	3				<2	<2					2		<2
Strontium (Sr)	µg/l E/L		57	64				3300	9000					60		69
Thallium (Tl)	µg/l E/L		7	4				<3	<3					<3		5
Zinc (Zn)	µg/l E/L		610	540				14	49					210		260
Mercuré (Hg)	µg/l E/L	200	<0,2	<0,2				<0,2	<0,2					<0,2		<0,2


* En bleu : Limites de qualité Arrêté 1/11/2007

* En vert : références de qualité Arrêté 1/11/2007

Analyses : WESSLING

Valeur supérieure à la limite de qualité de l'arrêté du 01/11/2007
 Valeur supérieure à la référence de qualité de l'arrêté du 01/11/2007

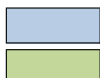
Concentration élevée (pas de référence de qualité réglementaire)
 Concentration anormale, valeur modérée

eau gé 			ADEME - SAINT LAURENT LE MINIER - ANALYSES EAUX DE SURFACE														Tableau c				
Désignation d'échantillon		Limites et références de qualité *	Crenze						Vis Amont						Vis Aval						
			28/06/12	28/08/12					28/06/12	28/08/12					28/06/12	28/08/12					
DATE																					
Temps prélèvement			Sec	Pluie				Sec	Pluie					Sec	Pluie						
Température	°C	<25	19	17,5				18,7	17,9					20,1	18,1						
Conductivité	µS/cm à 25°C	200 à 1100	815	424				395	364					408	118						
pH		6,5 à 9	8,75	8,21				8,64	8,3					8,74	8,14						
O2 %	mg/l			9					8,7						7,8						
Redox	mV		178,5	149				183	202					174	205						
MES	mg/l E/L		<0,1	46				1,6	1,6					0,4	74						
Cations, anions et éléments non métalliques																					
Hydrogencarbonates (HCO3)	mg/l E/L		270	-				240	-					240	-						
Chlorures (Cl)	mg/l E/L	250	5,4	-				5,6	-					4,3	-						
Nitrates (NO3)	mg/l E/L	50	<1	-				3,8	-					2	-						
Nitrates (NO3-N)	mg/l E/L		<0,23	-				0,86	-					0,45	-						
Sulfates (SO4)	mg/l E/L	250	250	-				9,2	-					13	-						
Carbonate (CO3)	mg/l E/L		4,8	-				0	-					1,2	-						
Calcium (Ca)	mg/l E/L		110	-				63	-					61	-						
Fer (Fe)	mg/l E/L		0,075	0,59				0,053	1,3					0,048	1,3						
Potassium (K)	mg/l E/L		2	-				0,62	-					0,63	-						
Magnésium (Mg)	mg/l E/L		52	-				14	-					15	-						
Manganèse (Mn)	µg/l E/L		30	87				21	40					18	96						
Sodium (Na)	mg/l E/L	200	6,8	-				4,6	-					4,4	-						
Phosphore (PO4-P)	mg/l E/L		0,08	-				<0,03	-					0,1	-						
Métaux																					
Antimoine (Sb)	µg/l E/L		13	15				<10	20					<10	13						
Arsenic (As)	µg/l E/L	250	<10	<10				<10	<10					<10	11						
Plomb (Pb)	µg/l E/L	50	10	64				<10	<10					<10	180						
Cadmium (Cd)	µg/l E/L		1,4	4				<0,5	<0,5					<0,5	2						
Chrome (Cr)	µg/l E/L	250	<1	2				1	3					2	6						
Nickel (Ni)	µg/l E/L		7	6				<2	<2					<2	4						
Strontium (Sr)	µg/l E/L		250	160				62	78					67	85						
Thallium (Tl)	µg/l E/L		9	5				<3	<3					6	<3						
Zinc (Zn)	µg/l E/L		490	670				12	560					29	410						
Mercuré (Hg)	µg/l E/L	200	<0,2	<0,2				<0,2	<0,2					<0,2	<0,2						

* En bleu : Limites de qualité Arrêté 1/11/2007 * En vert : références de qualité Arrêté 1/11/2007

Analyses :

WESSLING



Valeur supérieure à la limite de qualité de l'arrêté du 01/11/2007

Valeur supérieure à la référence de qualité de l'arrêté du 01/11/2007



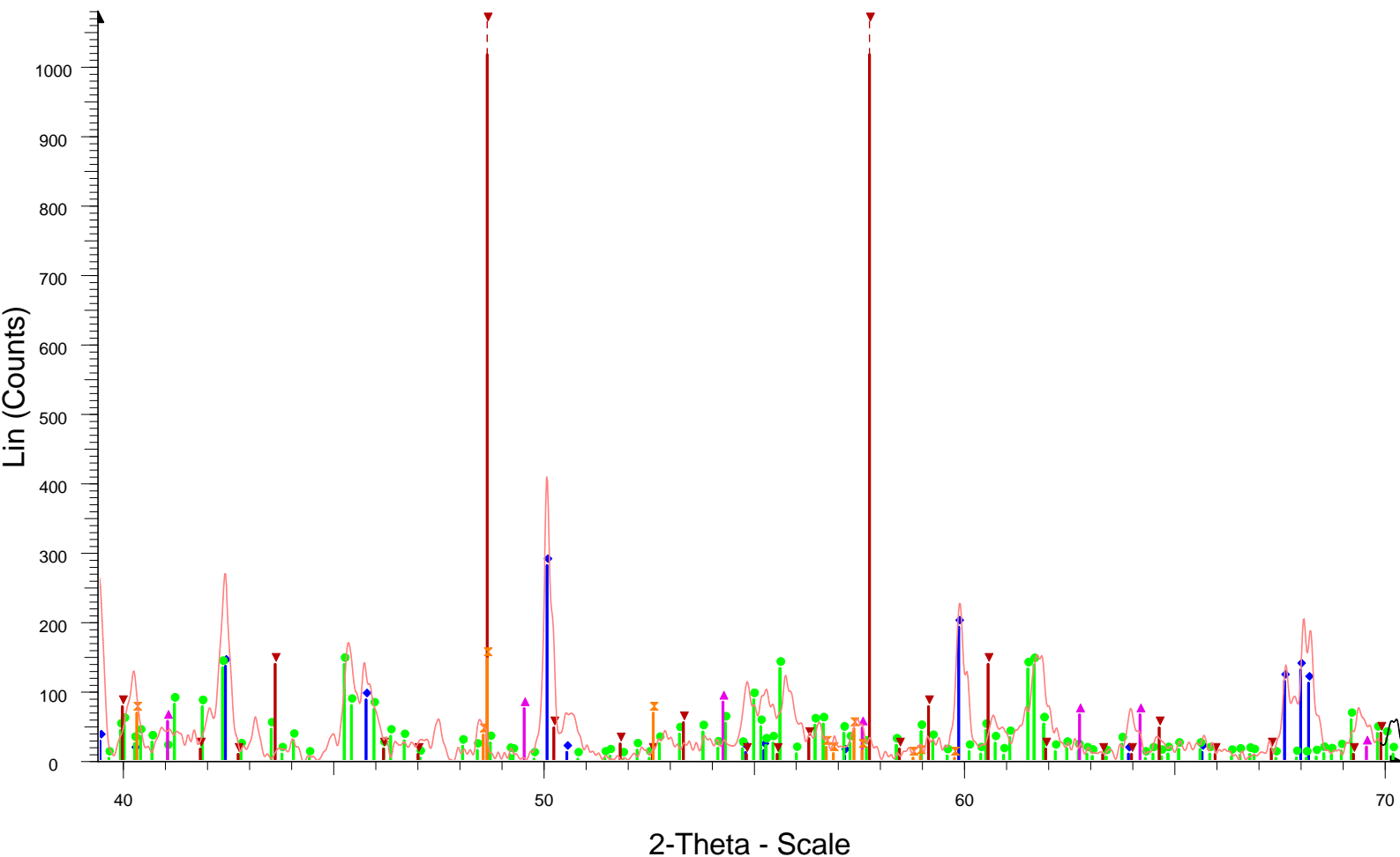
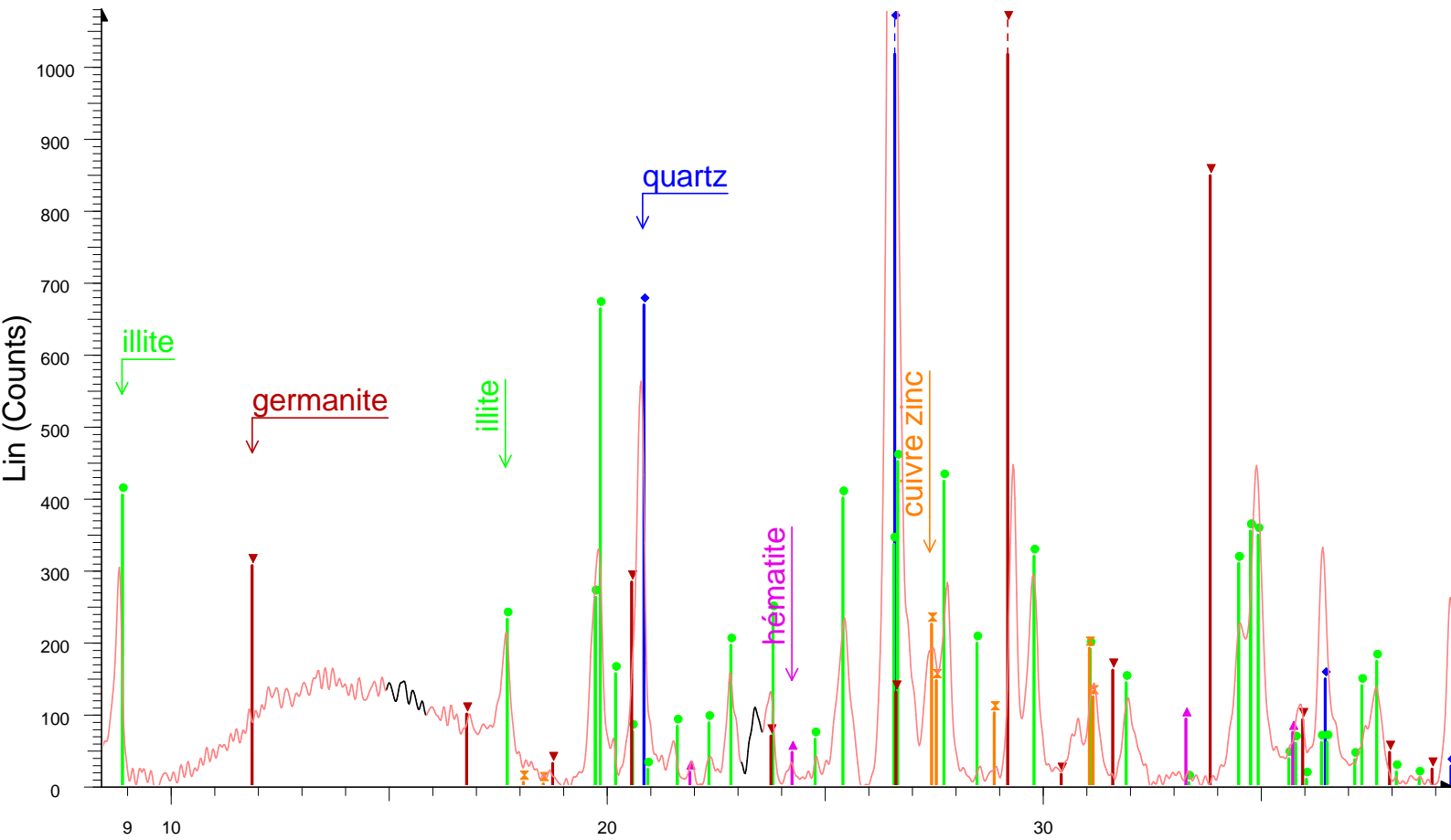
Concentration élevée (pas de référence de qualité réglementaire)

Concentration anormale, valeur modérée

ANNEXE 3 :
Résultats des analyses au laboratoire
ENSEGID

ANNEXE 4 :
Spectres indexés des analyses RX

schiste

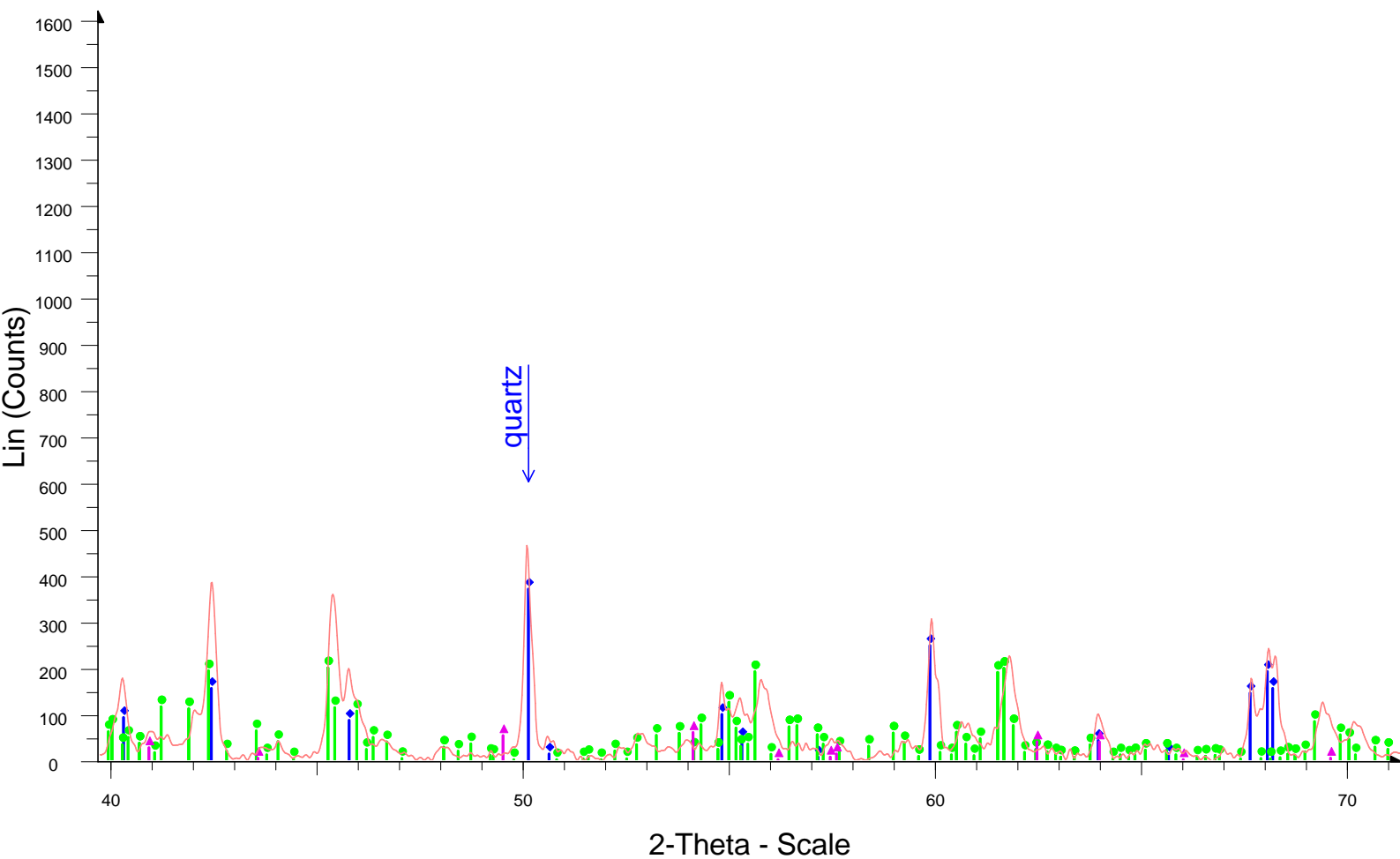
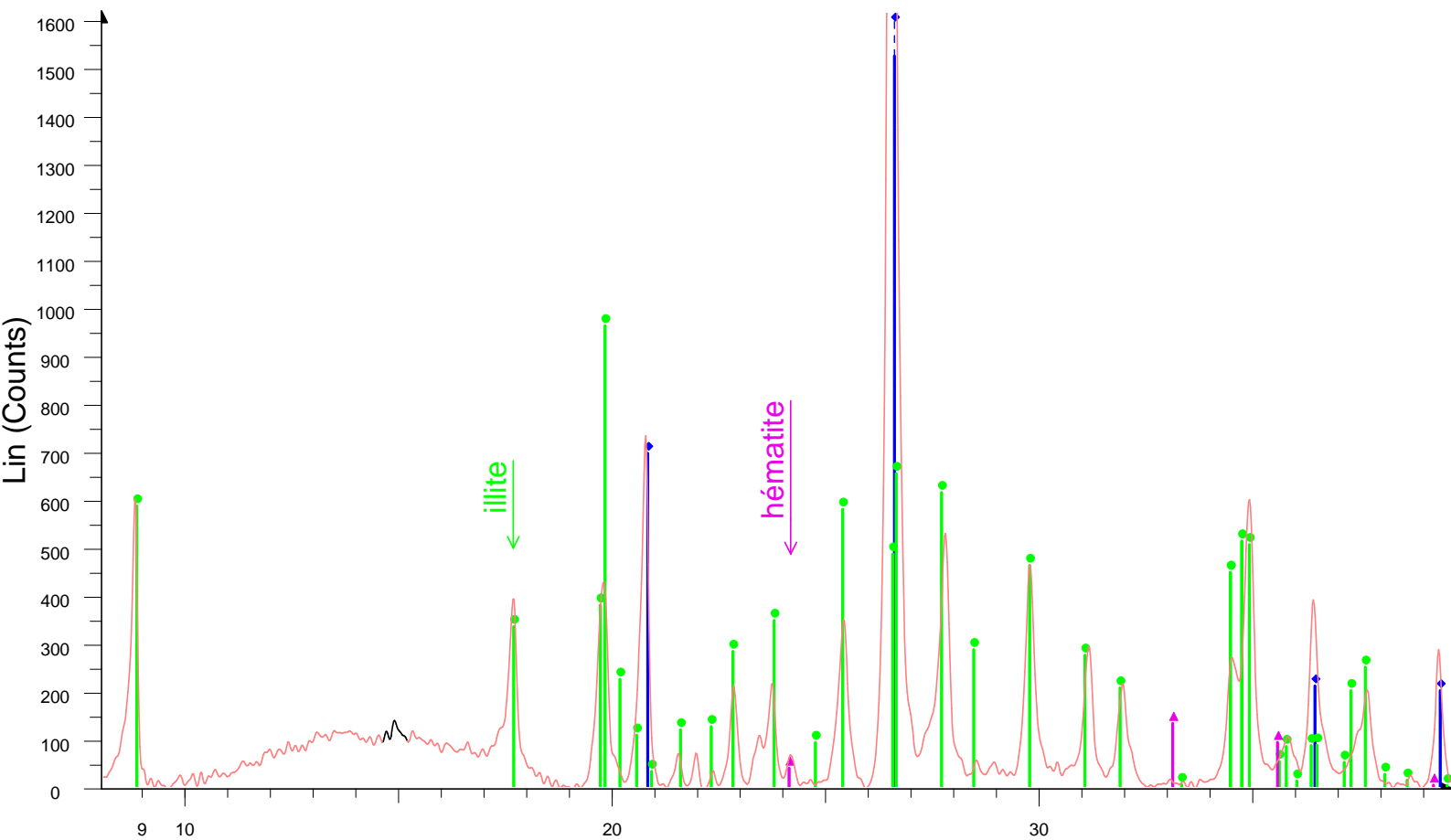


2-Theta - Scale

schiste - File: schiste.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Start: 38 s - Operations: Fourier 14.966 x 1 | Strip kAlpha2 0.000 | Background 0.055,1.000 | Background 0.098,1.000 | Import

- ◆ 01-089-1961 (C) - Quartz low, dauphinee-twinned - SiO₂ - Y: 83.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.92100 - b 4.92100 - c 5.41600 - alpha 90.00
- 01-070-3754 (C) - Illite - K(Al₄Si₂O₉(OH)₃) - Y: 20.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.22300 - b 9.01800 - c 20.14300 - alpha 90.000 - beta 95.7
- ▲ 00-002-0919 (D) - Hematite - Fe₂O₃ - Y: 2.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.02400 - b 5.02400 - c 13.71800 - alpha 90.000 - beta 90.000
- ▼ 01-085-1404 (C) - Germanite - Cu₁₃Fe₂Ge₂S₁₆ - Y: 236.44 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 10.58620 - b 10.58620 - c 10.58620 - alpha 90.000 - beta 90.000
- × 00-026-0572 (*) - Copper Zinc Germanium Sulfide - Cu₂ZnGeS₄ - Y: 6.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 7.50400 - b 6.47400 - c 6.18500 - al

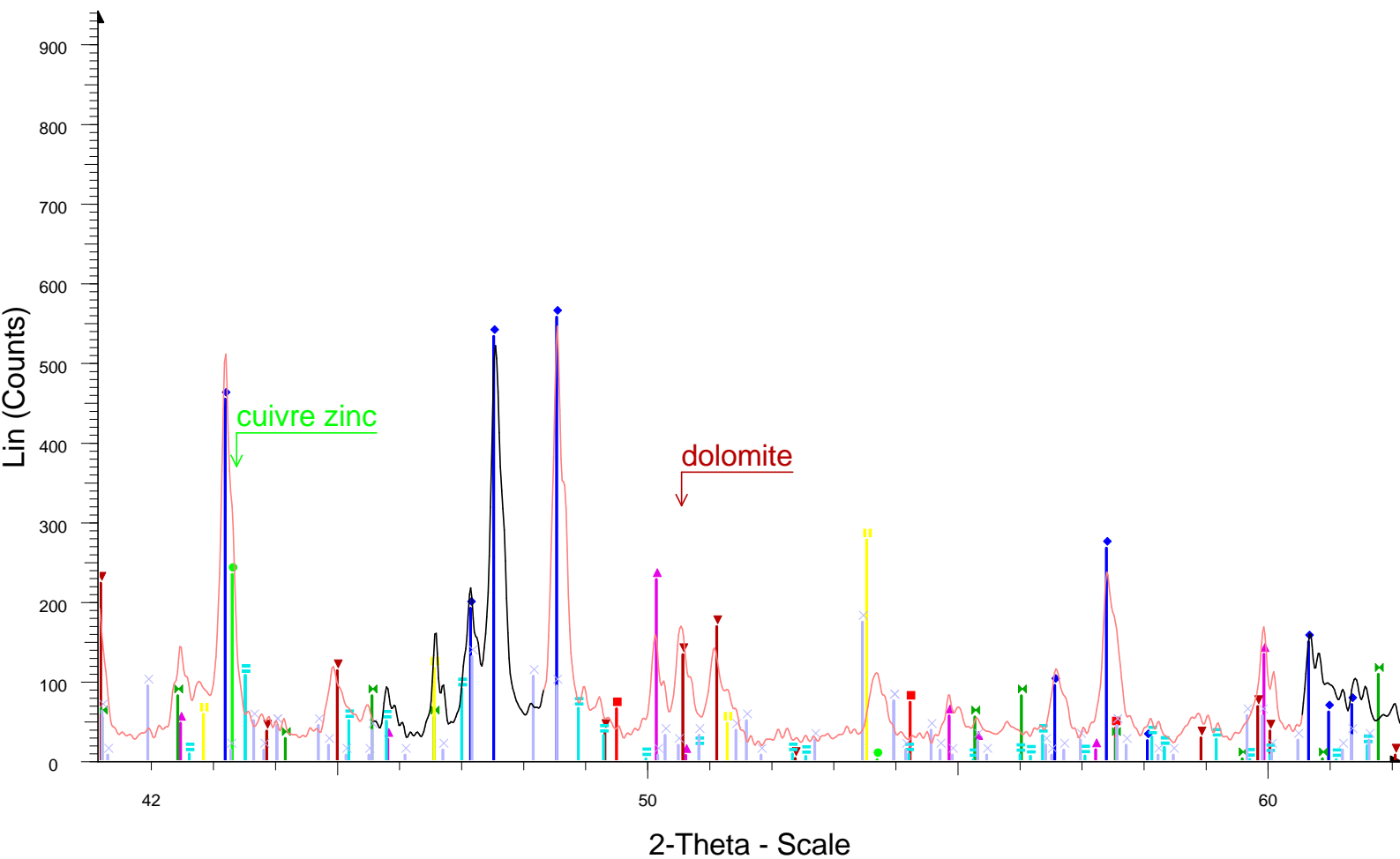
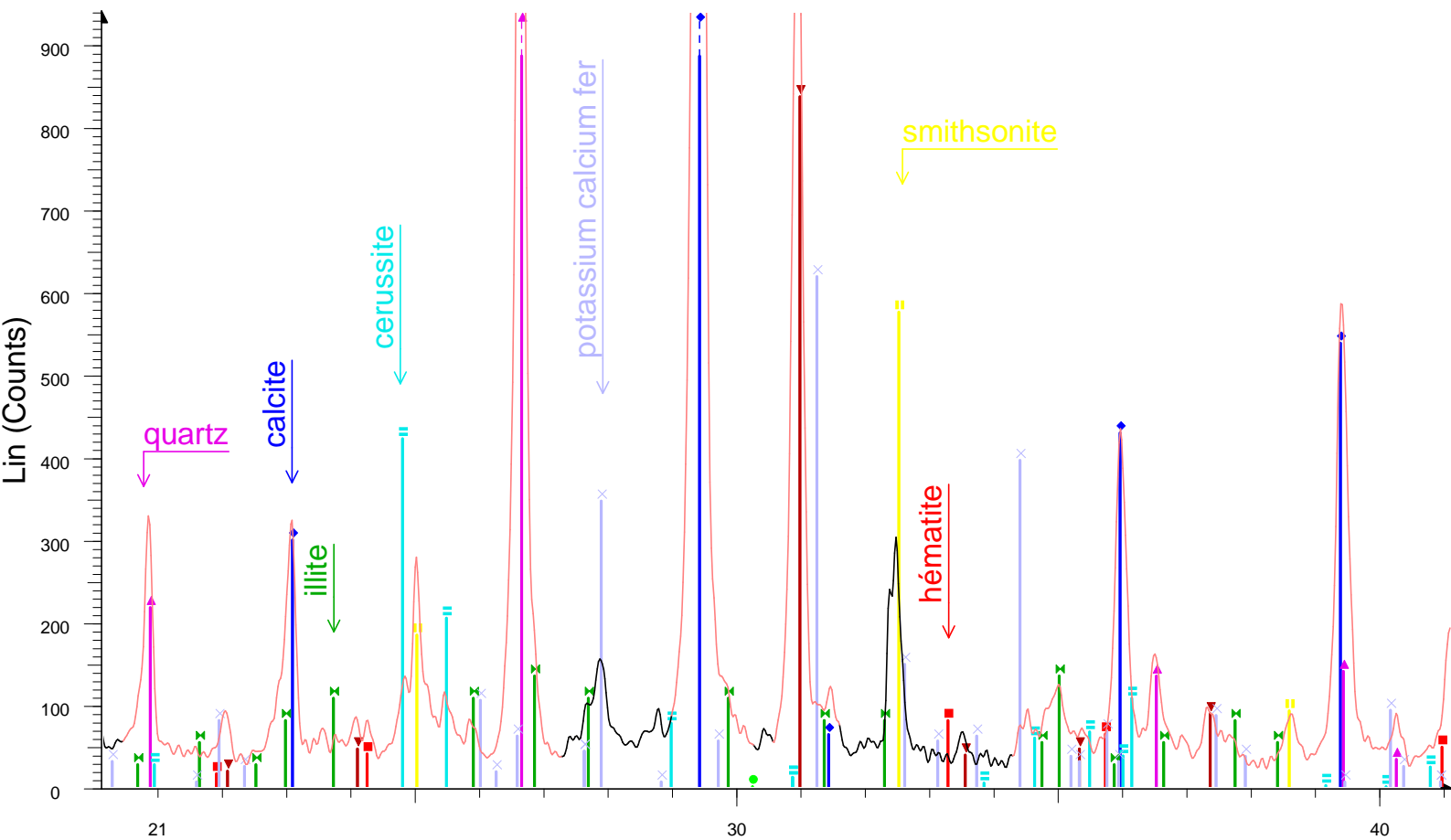
slm



slm - File: slm.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time : 1.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 37 s - 2-Thet
Operations: Fourier 13.037 x 1 | Strip kAlpha2 0.000 | Background 0.055,1.000 | Import

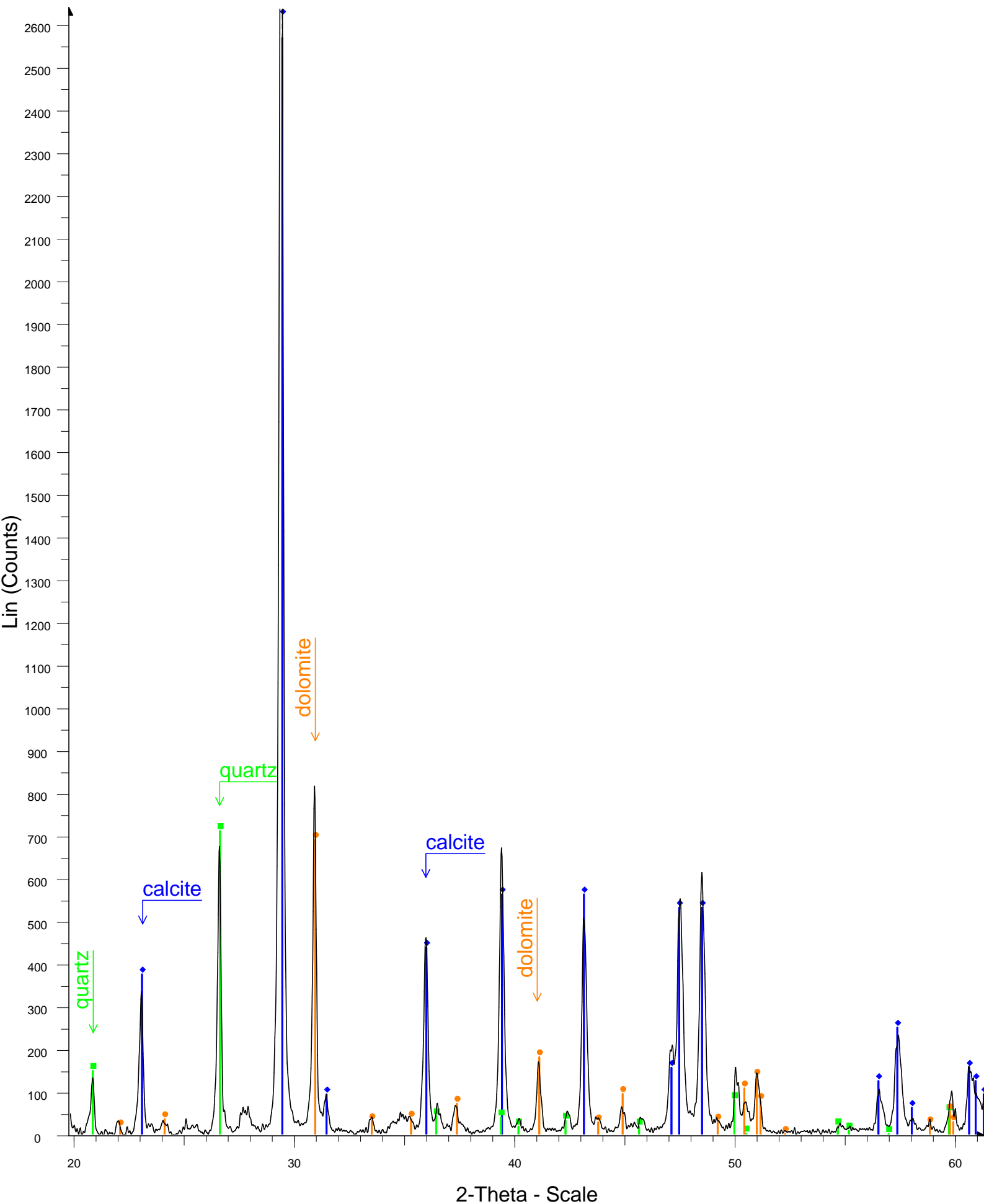
- 01-089-8935 (C) - Quartz alpha - SiO₂ - Y: 77.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.92090 - b 4.92090 - c 5.40910 - alpha 90.000 - beta 90.000 - g
- 01-070-3754 (C) - Illite - K(Al₄Si₂O₉(OH)₃) - Y: 22.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.22300 - b 9.01800 - c 20.14300 - alpha 90.000 - beta 95.7
- 00-033-0664 (*) - Hematite, syn - Fe₂O₃ - Y: 3.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 5.03560 - b 5.03560 - c 13.74890 - alpha 90.000 - beta 90

BESTmin3-8



- BESTmin3-8 - File: STmin3-8.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - En
 Operations: Fourier 18.408 x 1 | Strip kAlpha2 0.000 | Import
- ◆ 01-086-2334 (A) - Calcite - Ca(CO₃) - Y: 99.52 % - d x by: 1. - WL: 1.5406
 - 03-065-9060 (C) - Copper Zinc - beta-Cu_{1.05}Zn_{0.95} - Y: 7.68 % - d x by: 1.
 - ▲ 01-085-0798 (A) - Quartz - SiO₂ - Y: 60.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - He
 - ▼ 01-079-1342 (C) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂ - Y: 27.57 % - d x by: 1. - WL: 1
 - 00-002-0919 (D) - Hematite - Fe₂O₃ - Y: 2.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -
 - ✕ 00-002-0056 (D) - Illite - KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂ - Y: 4.43 % - d x by: 1. - WL:
 - ▤ 01-085-1088 (A) - Cerussite - PbCO₃ - Y: 13.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406
 - ▤ 00-003-0774 (D) - Smithsonite - ZnCO₃ - Y: 18.97 % - d x by: 1. - WL: 1.54
 - ✕ 00-051-0423 (*) - Potassium Calcium Iron Phosphate - KCa₉Fe(PO₄)₇ - Y:

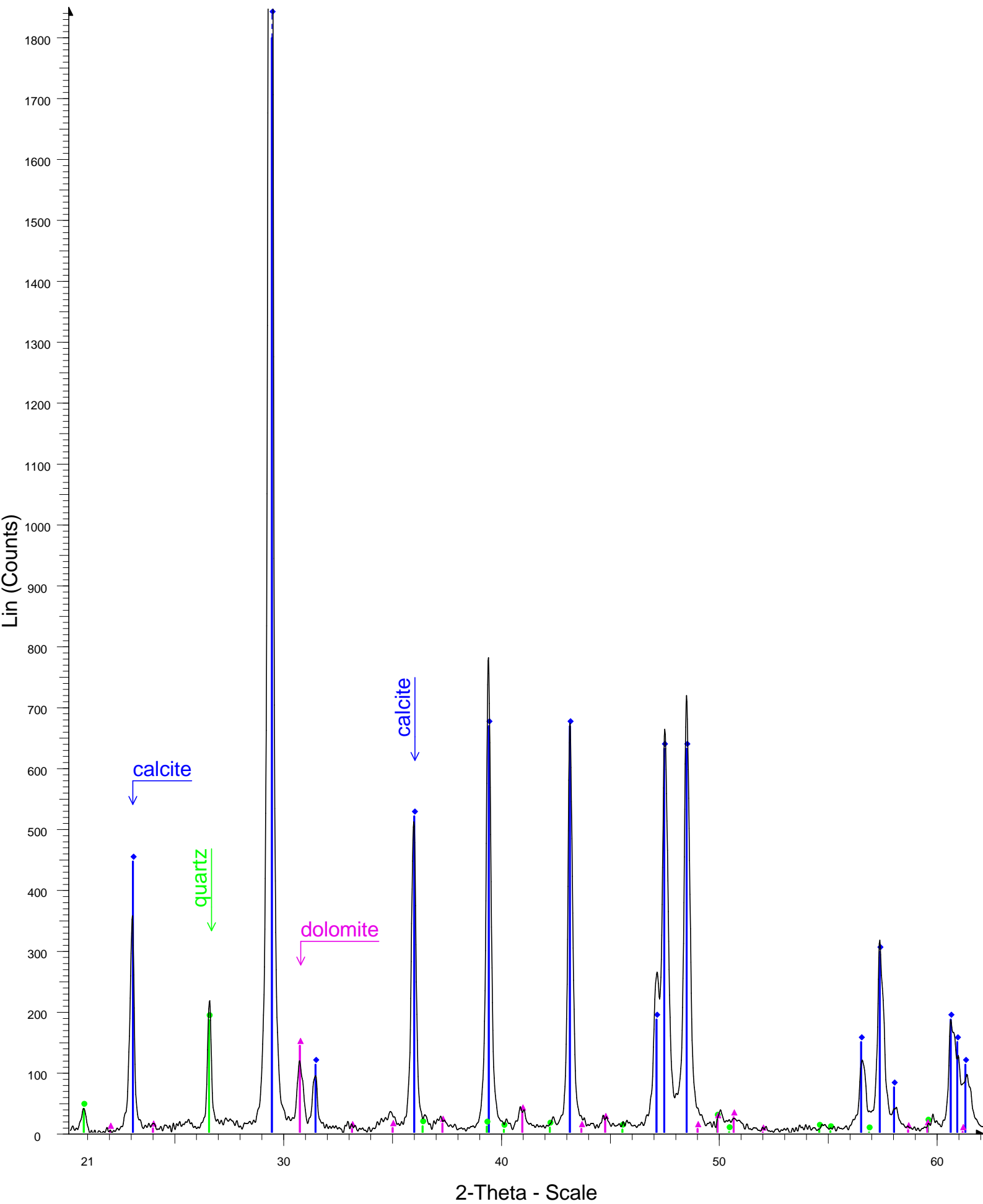
BEStmin8-10



BEStmin8-10 - File: STmin8-10.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Star
Operations: Fourier 18.188 x 1 | Strip kAlpha2 0.000 | Background 0.000,1.000 | Import

- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO_3 - Y: 88.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- 01-089-8936 (C) - Quartz alpha - SiO_2 - Y: 20.12 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.92970 - b 4.92970 - c 5.41510 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- 01-084-1208 (A) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 19.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.81100 - b 4.81100 - c 16.04700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000

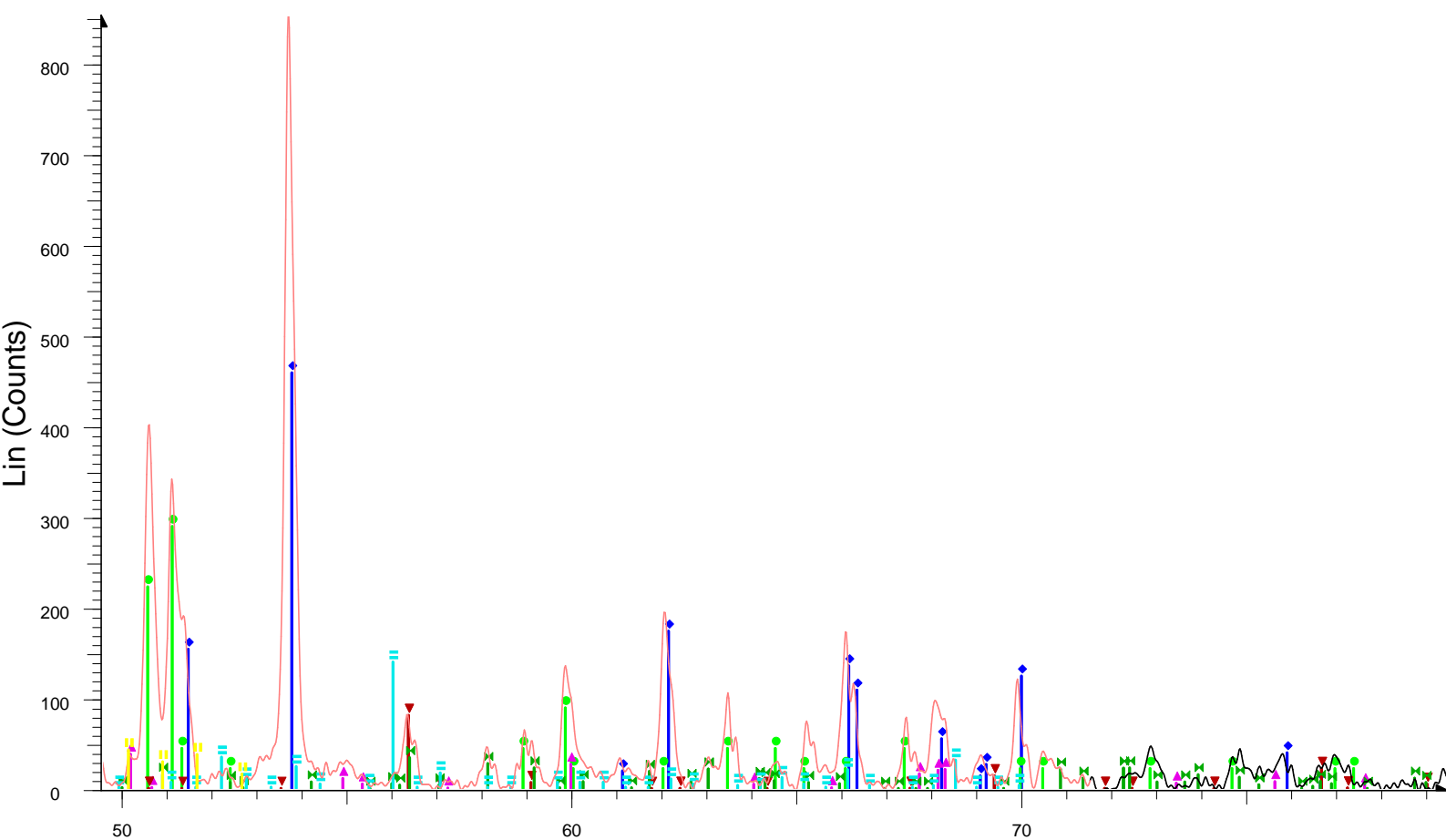
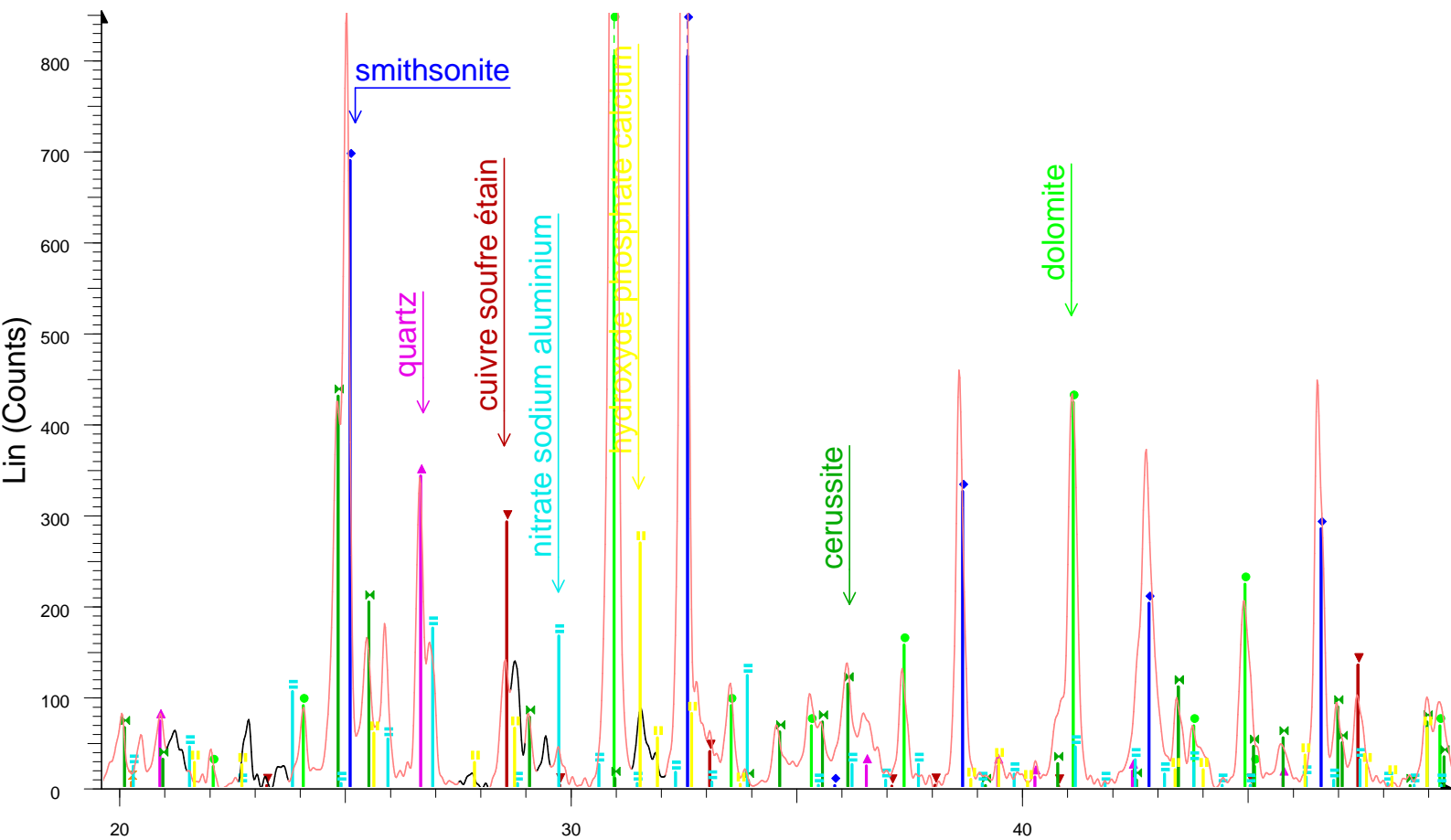
BEStmin10-16



BEStmin10-16 - File: STmin10-16.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.0 20 ° - Step time: 1.5 s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim e St
Operations: Fourier 14.087 x 1 | Strip kAlpha2 0.000 | Background 0.000,1.000 | Import

- 00-005-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO_3 - Y: 90.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- 01-089-8937 (C) - Quartz alpha - SiO_2 - Y: 4.49 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.93840 - b 4.93840 - c 5.42130 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000
- 01-073-2444 (C) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 3.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.82280 - b 4.82280 - c 16.22700 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000

terils



2-Theta - Scale

- ▬ terils - File: terils.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 80.000 °
 Operations: Fourier 13.550 x 1 | Strip kAlpha2 0.000 | Background 0.037,1.
- ◆ 01-083-1765 (C) - Smithsonite - Zn(CO₃) - Y: 76.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5
- 00-036-0426 (*) - Dolomite - CaMg(CO₃)₂ - Y: 120.92 % - d x by: 1. - WL:
- ▲ 01-086-1630 (A) - Quartz - alpha-SiO₂ - Y: 18.57 % - d x by: 1. - WL: 1.540
- ▼ 01-089-4714 (C) - Copper Tin Sulfide - Cu₂SnS₃ - Y: 15.82 % - d x by: 1. -
- ◻ 00-046-1855 (I) - Nickel pyridine bromide - C₅H₅Br₂NNi - Y: 5.34 % - d x b
- ◻ 01-076-2056 (C) - Cerussite - PbCO₃ - Y: 23.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406
- ▬ 00-031-1261 (*) - Sodium Aluminum Nitrate Silicate Hydrate - 12Na·12(AlO
- ▬ 00-040-1497 (*) - Calcium Lead Phosphate Hydroxide - Ca₈Pb₂(PO₄)₆(OH

