

Analyse combinée chimique et minéralogique XRF-XRD sur site: application sur la mine d'Abbaretz (As)

Sylvain DELCHINI^{1*}, Emma JOSSE¹, Henry PILLIERE², Valérie GUERIN¹, Nicolas MAUBEC¹, Cédric DUEE¹, Aurélien BORDENAVE¹, Luca LUTTEROTTI³, Thomas RIEGLER⁴

¹ : Bureau de Recherches Géologiques et Minières, BRGM, 3 avenue Claude-Guillemin, 45060 Orléans,

² : TerrAnalytiX, 3 rue des Meuniers, 45150 Jargeau,

³ : Dipartimento di Ingegneria Industriale Università di Trento via Sommarive, 9, 38123 Trento (Italia),

⁴ : Eramet Ideas, 1 avenue Albert Einstein, 78190 Trappes, France

* contact : s.delchini@brgm.fr

Résumé

L'arsenic est un élément toxique courant dans les matières premières minérales. Il peut être mobilisé lors de la phase d'exploitation minière, les opérations métallurgiques, ou au cours de l'histoire après-mine au travers de l'évolution des résidus miniers laissés sur site exposés aux agents atmosphériques. La compréhension des phénomènes de mobilisation de l'arsenic est donc d'importance au vu des problèmes environnementaux et sanitaires. La stabilité/solubilité des déchets solides contenant de l'arsenic dépend ainsi de la cristallinité et de la nature des phases contenant de l'arsenic d'où l'importance de caractériser à la fois la chimie et la minéralogie des résidus miniers.

Pour répondre à ce besoin, le Benchtop Analyser, un instrument transportable permettant de réaliser des analyses combinées XRF-XRD a été déployé sur l'ancien site minier d'Abbaretz

L'acquisition rapide des données et leur traitement grâce au développement d'un logiciel (LUXREM) associé à une base de données cristallographique adaptée a permis de caractériser simultanément la chimie et la minéralogie des résidus en temps réel (< 30 min). Il est possible de les classer en 3 groupes en fonction notamment des teneurs en As et des phases minérales porteuses (kaolinite, Hydrous ferric oxyhydroxides (HFO) ou Hydroxide Ferric Arsenates (HFA)). Les résultats obtenus démontrent l'efficacité de cet équipement combiné par comparaison aux approches conventionnelles de caractérisations utilisées en laboratoire. Ils ouvrent de nouvelles perspectives pour des analyses rapides et précises, offrant des informations chimiques et cristallographiques dans divers domaines d'application pour évaluer les possibles mobilisation d'un élément tel que l'arsenic en fonction des conditions géochimiques propre au site investigué.

Introduction

Les sites miniers abandonnés contiennent de grandes quantités de déchets caractérisés par de fortes concentrations en métaux et métalloïdes tels que As, Cd, Pb, Cu, Sb, Ni, Cr et Zn contenus dans les résidus miniers et/ou les résidus de fonderies. La dispersion de ces polluants dans l'environnement sous forme de particules solides par l'érosion éolienne et hydrique entraîne une contamination des milieux. En raison des risques potentiels posés par la contamination des sols et des ressources en eau, et d'un besoin d'optimiser la gestion des sites miniers abandonnés, la caractérisation de la pollution inorganique directement sur site en temps réel est un enjeu important pour aider au diagnostic et ainsi améliorer les décisions en matière de surveillance environnementale et de travaux. L'évaluation des risques liés au métaux et métalloïdes dépend, au-delà de leurs concentrations dans les milieux, de leur mobilité qui est liée, entre autre à leur minéralogie.

Récemment, le développement d'instruments transportables sur site permettant d'effectuer simultanément une acquisition et une analyse combinées de données de diffraction des rayons-X (XRD) et de fluorescence des rayons-X (XRF), offrent de nouvelles perspectives analytiques rapides et précises pour obtenir des informations chimiques et minéralogiques (Bortolotti et al., 2017). Ces deux techniques analytiques sont complémentaires car l'une, la XRD, permet l'identification et la quantification des minéraux, tandis que l'autre, la XRF, permet d'identifier les éléments chimiques présents. L'association de ces données apporte des éléments d'informations sur la présence éventuelle de substitutions chimiques au sein des minéraux. Le couplage de ces deux méthodes en une seule étape d'acquisition constitue donc le chaînon manquant entre l'analyse élémentaire et les minéraux constitutifs. Un instrument d'analyse à rayons X innovant (appelé ci-après Benchtop Analyser) a été développé dans le cadre des projets SOLSA (H2020 SOLSA : G.A. No. 689868 & EIT SOLSA DEM'UP) permettant d'effectuer rapidement (< 30 min) une acquisition combinée XRF-XRD et de traiter les données à l'aide d'un logiciel unique (LUXREM, Herbelin et al., 2023). Le déploiement de cet instrument sur site a pour objectif d'identifier et quantifier les signatures chimie et minéralogique caractéristiques des sites d'étude ciblés en déterminant les éléments polluants et leurs phases porteuses sur une grande quantité d'échantillons (30 à 40 échantillons / jour).

Afin de tester et valider cette nouvelle approche d'analyses combinées XRF-XRD sur site en temps réel, le Benchtop Analyser a été déployé sur l'ancien site minier à étain (Sn) d'Abbaretz (44), caractérisé par des teneurs importantes en As dans les résidus miniers, et un drainage acide minier (DMA).

Matériels et méthodes

Contexte de l'ancien site minier d'Abbaretz

L'ancienne mine d'étain d'Abbaretz (Figure 1) appartient au permis d'exploration (PER) de Beaulieu qui couvre une superficie de 278 kilomètres carrés sur une région riche en étain, à 40 kilomètres au nord de Nantes.

La minéralisation d'étain à Abbaretz est très étroitement associée à la mise en place du leucogranite de Nozay de type-S daté de 315 Ma, qui intrude les métasédiments Ordovicien inférieur (480 Ma) à Silurien moyen (425 Ma) du synclinal de Nozay. Le leucogranite de Nozay présente une forme allongée de direction E-W, similaire à la direction principale de déformation des roches métasédimentaires en lien avec une mise en place syncinématique lors de l'orogène Varisque.

La minéralisation composée de cassitérite (oxyde d'étain) est disséminée dans des veines de quartz dans le granite de Nozay, ainsi qu'à leur périphérie où les veines de quartz forment un réseau anastomosé orientées est-ouest et plongeant de 30 à 45° vers le sud. Les veines de quartz à cassitérite présentent des halos d'altération et sont principalement associées à de la muscovite, de la tourmaline et de la kaolinite. En moindre proportion, de l'arsénopyrite, de la pyrite et plus rarement de la chalcopryrite ont été identifiés (Chauris, 1980). Les premières traces d'exploitation de l'étain dans ce secteur remontent à l'âge de bronze et à l'époque romaine comme en témoignent les anciennes tranchées retrouvées. Plus récemment, la Société Nantaise des Minerais de l'Ouest (SNMO) a exploité le principal gisement d'Abbaretz sur le site du Bois-Vert en deux périodes : 1920-1926 (exploitation souterraine) et 1951-1957 (exploitation à ciel ouvert). Au cours de cette dernière période, environ 2 700 tonnes d'étain ont été extraits d'une mine à ciel ouvert de 900 mètres de long et jusqu'à 70 mètres de profondeur.

Suite à cette exploitation minière, le site du Bois-Vert présente deux terrils de stériles et de résidus de traitement de minerais issus de l'exploitation à ciel ouvert de la mine (Figure 1). Ces résidus, soumis aux eaux météoriques, génèrent un drainage minier acide chargés notamment en As, Co et Ni sur le site. Un plan de gestion a été élaboré par le DPSM (Département Prévention et Sécurité Minière du BRGM) dans l'optique de maîtriser ce DMA qui passe par l'amélioration de la connaissance des résidus miniers : origine des métaux et métalloïdes observés dans le DMA, teneurs en sulfures résiduels.

Dans ce cadre, en septembre 2023, une campagne de terrain a été réalisée dans le but de tester la solution LuxREM directement sur l'ancien site minier d'Abbaretz. Ce dernier a été déployé sur les résidus miniers, différents échantillons y ont été analysés sur site en temps réel en mode opérationnel pour caractériser leur chimie et leur minéralogie.

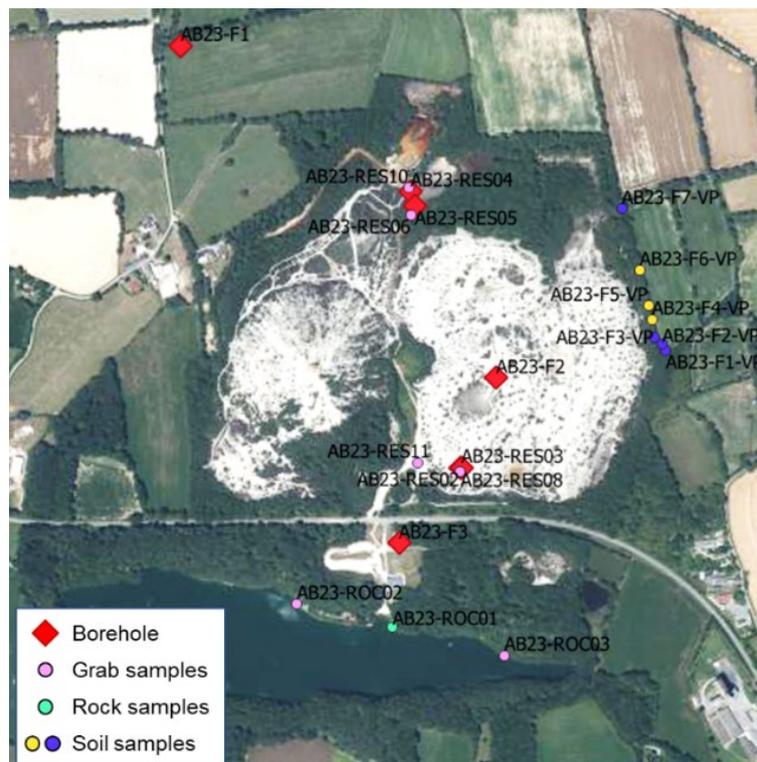


Figure 1 : Carte satellite de l'ancienne mine d'Abbaretz sur le site du Bois-Vert avec la position et la nature des échantillons analysés avec l'instrument combiné XRF-XRD

L'instrument combinée XRF-XRD

L'instrument combiné XRF-XRD de terrain est muni d'une source au cobalt ($K\alpha_1 = 1,78897 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,79285 \text{ \AA}$) pour la XRD et d'une source au molybdène pour l'XRF (Figures 2A et B). Il est équipé de deux détecteurs spécifiques et indépendants pour chacune des deux techniques, à savoir un détecteur CPS180 (Curved Position Sensitive) dans la gamme $5 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ pour la XRD et d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) pour l'XRF permettant l'analyse des éléments légers jusqu'au Mg. La configuration géométrique de cet appareil permet la mesure simultanée des signaux XRF et XRD selon l'approche développée par Maestracci et al. (2023 ; Figure 2C). Les paramètres de tension et de courant utilisés sont respectivement de 45 kV et 0.3 mA pour l'XRD et de 30 kV et 15 μA pour l'XRF pour un temps d'analyse de 15 minutes sur des échantillons préparés sur site sous la forme de poudre ($< 100 \mu\text{m}$). Le traitement combiné XRF-XRD a été réalisé avec le logiciel LUXREM (Figure 2C). Pour les données XRD acquises, la méthode de traitement est basée sur l'approches algorithmiques. « Full Pattern Search Match » (FPSM, Lutterotti et al., 2019) qui permet de rechercher automatiquement les phases à l'aide d'une base de données cristallographique et de quantifier leurs proportions. Le traitement des données XRF repose sur la décomposition automatisée des spectres acquis avant d'identifier les éléments chimiques présents et de quantifier leurs proportions en s'appuyant sur une calibration interne réalisée à partir de matériaux de référence certifiés (standards).

Afin d'optimiser le processus de recherche de phases et la quantification chimique et minéralogique, une base de données cristallochimiques adaptée au site d'Abbaretz a été construite et utilisée dans le logiciel LUXREM. Cela permet de restreindre le nombre de phases et d'ajuster leur composition chimique à partir de la connaissance des substitutions chimiques potentielles, et leurs variations aux seins des phases obtenues par des micro-analyses en laboratoire (MEB-EDS, microsonde).

Au final, le traitement automatisé des données est réalisé en moins de 15 min, soit un temps total d'acquisition et de traitement de 30 min par échantillon directement sur site.

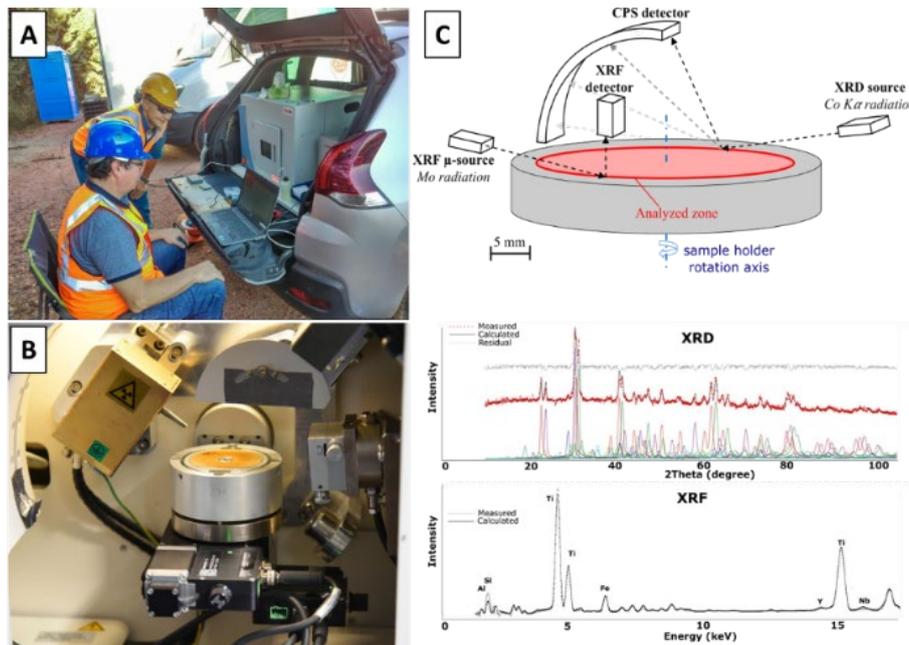


Figure 2 : (A) Instrument d'analyse combinée XRF-XRD sur le site d'étude. (B) Photographie présentant la partie analytique. (C) Schéma de la configuration instrumentale permettant l'acquisition des signaux XRF & XRD en simultanée (Herbelin et al., 2023, modifié de Maestracci et al., 2023)

Résultats et discussion

Les analyses combinées XRF-XRD réalisées avec le Benchtop Analyser sur les résidus miniers d'Abbaretz ont permis de caractériser la chimie et la minéralogie de 35 échantillons. Les résultats obtenus permettent de classer les résidus miniers en 3 groupes.

Les groupes 1 et 2 sont principalement composés de K (1,5 – 4 %), Si (24 – 40 %) et Al (6 – 15 %) dont les teneurs varient selon les échantillons. La différence entre ces deux groupes se trouvent dans les teneurs en As, Fe et S. Le groupe 1 présente des teneurs en As inférieures à 0,05 %, associées à des teneurs en Fe (< 3,5 %) et en S (< 0,1 %) faibles, tandis que le groupe 2 possède des teneurs en As plus élevées qui varient entre 0,05 % et 1 %, avec des teneurs en Fe (2 – 7 %) et en S (< 0,8 %) légèrement plus fortes.

Le quartz, la muscovite, la tourmaline (schorl-dravite) et la kaolinite sont les principaux minéraux identifiés dans les échantillons qui composent les groupes 1 et 2, ce qui est cohérent avec les résultats des compositions chimiques. Les variations de proportion de ces minéraux sont également en accord avec les variations chimiques mesurées. Les fortes teneurs en Si sont associées à des fortes proportions en quartz (> 70 %), tandis que les teneurs les plus élevées en K (~ 4 %) et/ou Al (~ 25 %) sont corrélées à des proportions importantes en muscovite (> 50 %) et/ou kaolinite (> 40 %). Les variations de teneurs en Fe sont principalement liées à la variation de la proportion de tourmaline dans les échantillons et en moindre mesure avec la muscovite qui contient du Fe en substitution avec l'Al. Aucune phase majoritaire porteuse de l'As n'a été identifiée, ce qui n'est pas étonnant étant donné les proportions en As mesurées (< 1 % pour les 2 groupes). Cependant, dans les groupes 1 et 2 les analyses microsondes utilisées pour ajuster la composition chimique (en substitutions dans la structure cristalline ou en adsorption au niveau des charges de surfaces) de la base de données cristallochimiques ont permis de montrer que les principales phases porteuses de l'As sont la kaolinite, accompagnée en très faibles proportions par les hydroxydes de fer (Hydrous ferric oxyhydroxides (HFO) type goethite) et les arsénates de fer (Hydroxide Ferric Arsenates (HFA) type scorodite) disséminés dans les échantillons. A partir de cette base de données cristallochimique, le traitement combiné automatisé des données XRF et XRD via LUXREM permet de quantifier l'As dans les échantillons analysés. Les résultats obtenus montrent que la différence de proportion en As entre les groupes 1 (< 0,05 %) et 2 (0,05 % et 1 %) est liée (1) à une proportion plus importante de kaolinite, et/ou (2) à une proportion plus importante de HFO et HFA.

Le troisième groupe se caractérise par des teneurs en As élevées à très élevées comprises entre 1 % et 24 %, associées à une augmentation des teneurs en Fe (4,5 – 14 %) et en S (0,1 – 9 %), tandis que les teneurs en K (0,15 – 2,2 %), Si (3 – 25 %) et Al (1 – 12 %) diminuent. La diminution des teneurs en K, Al et Si s'explique par la présence en plus faibles proportions du quartz, de la muscovite, de la tourmaline et de la kaolinite. L'augmentation des teneurs en As, Fe et S, est quant à elle liée à la présence importante de minéraux de type HFA et HFO tels que la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la goethite issue de l'oxydation des sulfures primaires, notamment de l'arsénopyrite localement identifié dans certains échantillons. En effet, sous l'effet des eaux météoriques les minéraux primaires de type sulfures s'altèrent en oxydes avec émission de protons ce qui génère un drainage minier acide chargé notamment en As. Ce processus s'accompagne de la néoformation de minéraux secondaires tels que les HFA et les HFO également porteurs d'As.

Afin de montrer la fiabilité de cette approche innovante, 20 échantillons sélectionnés ont été analysés en laboratoire avec des équipements conventionnels pour caractériser la chimie (XRF pour les éléments majeurs et ICP-AES pour les éléments traces) et la minéralogie (XRD avec la méthode d'affinement Rietveld).

Pour les analyses chimiques, la comparaison entre les résultats laboratoires et les analyses sur site avec le combiné XRF-XRD avec LuxREM pour le Fe, le S et l'As, qui constituent les principaux éléments entrant dans la composition des HFA et HFO, montre une bonne corrélation avec un coefficient R^2 de 0.97 (Figure 3A).

Pour la minéralogie, le coefficient R^2 est de 0.95 ce qui montre également la bonne corrélation entre les données de laboratoire et la solution LuxREM.

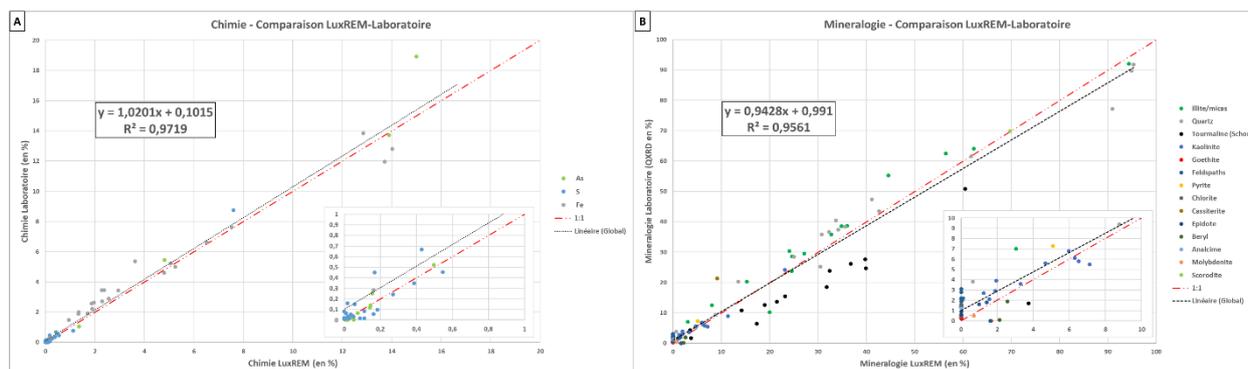


Figure 3 : (A) Proportions chimiques calculées par le logiciel LUXREM et comparées aux résultats de laboratoire obtenue par XRF sur perle pour les éléments majeurs et ICP-MS pour les éléments traces. (B) Proportions minéralogiques calculées par le logiciel LUXREM et comparées aux résultats de laboratoire obtenue par XRD.

Conclusions et perspectives

La gestion des résidus miniers issus de l'exploitation d'anciennes mines peut s'avérer compliqué de par la forte variabilité chimique notamment des éléments polluants et la faible quantité d'analyses chimiques réalisables sur de grandes surfaces. De plus ces analyses chimiques sont rarement corrélées aux variations minéralogiques qui apporteraient une information complémentaire permettant de mieux comprendre les transformations physico-chimiques des matériaux et ainsi contribuer à l'élaboration de modèles prévisionnels robustes (évolutions des polluants, transformations minéralogiques au cours du temps, etc.). La possibilité de réaliser des analyses couplée chimie-minéralogie en temps réel directement sur site permet d'optimiser la campagne d'échantillonnage et de réduire les coûts d'analyses et délais de traitement des données. Les résultats présentés dans cette étude avec le Benchtop Analyser capable de réaliser des analyses combinées XRF-XRD rapidement (< 30 min par échantillon) montrent l'intérêt de ce type d'analyse, à la fois chimique et minéralogique pour quantifier les teneurs en éléments chimiques ici l'As, ainsi que l'identification de leurs phases porteuses correspondant principalement ici aux HFA (type scorodite) et HFO (type goéthite avec de l'As en adsorption).

D'autres cas d'application pourraient être envisagés pour le Benchtop Analyser comme son déploiement sur des grands chantiers pour la caractérisation de matériaux excavés (TEX) sur site afin d'apporter une capacité de décision en temps réel (optimisation d'échantillonnage, réduction des coûts d'analyses, suivi de process, contrôle qualité etc.). La caractérisation de ces TEX est un enjeu car elle permet de les orienter vers les bonnes filières réduisant ainsi les surfaces de stockage temporaire sur les sites de travaux ou le recours à des sites de dépôt intermédiaire. Elle permettrait également d'identifier sur des critères chimique et minéralogique les matériaux réutilisables ou ceux qui sont à risques sur le moyen-long terme tel que des TEX porteuses de pyrites pouvant avoir des conséquences environnementales importantes, en plus de générer un coût économique non négligeable pour le maître d'ouvrage.

Références

- Bortolotti, M.; Lutterotti, L.; & Peponi, G. Powder Diffraction, 2017. Combining XRD and XRF analysis in one Rietveld-like fitting. 32(S1), S225-S230. doi:10.1017/S0885715617000276
- Chauris, L. Éditions du B.R.G.M., 1980. Les Gisements d'Abbaretz et de Saint-Renan (Massif armoricain) : Sn, W. 26e CGI (Congrès géologique international), Paris.
- Gražulis, S.; Daškevič, A.; Merkys, A.; Chateigner, D.; Lutterotti, L.; Quiros, M.; Serebryanaya, N.R.; Moeck, P.; Downs, R.T. and Le Bail, A.; Nucleic acids research, 2012. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. 40(D1), pp. D420-D427.
- Herbelin, M., Delchini, S., Pilière, H., Lutterotti, L., Nicco, M., Dia, M., Le Guen, M & Riegler, T. Materials Proceedings, 2023. Fast and Cost-Effective Quantitative Assessment of the Chemical and Mineral Composition of Heavy Mineral Sands Ores: Application of the New SOLSA Combined XRF-XRD Analytical Solution to the Grande Cote Operation Ti-Zr Mine. 15(1), 41. <https://doi.org/10.3390/materproc2023015041>
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.R., 1999. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. IUCr: Newsletter of the CPD 21 (14–15).
- Lutterotti, L.; Pilière, H.; Fontugne, C.; Boullay, P.; and Chateigner, D. J. Appl. Cryst, 2019. Full-profile search-match by the Rietveld method, 52(3), 587-598. <https://doi.org/10.1107/S160057671900342X>
- Maestracci, B.; Delchini, S.; Chateigner, D.; Pilière, H.; Lutterotti, L. and Borovin, E.. J. Geochem. Explor, 2023. Simultaneous combined XRF-XRD analysis of geological sample: New methodological approach for on-site analysis on New-Caledonian Ni-rich harzburgite. p.107250.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen SOLSA DEM'UP (<https://solsa-dem-up.eu/en>) cofinancé par l'institut européen d'innovation et de technologie (EIT). Cet organisme de l'Union européenne reçoit le soutien du programme de recherche et d'innovation Horizon Europe de l'Union européenne.

Les auteurs remercient le Département Prévention et Sécurité Minière (DPSM) pour l'accès au site d'Abbaretz, son soutien dans ce travail, ainsi que le personnel des laboratoires BRGM pour les analyses réalisées.

La mairie d'Abbaretz et la DREAL Pays-de-Loire qui ont permis ces travaux de recherche sont également remerciées.