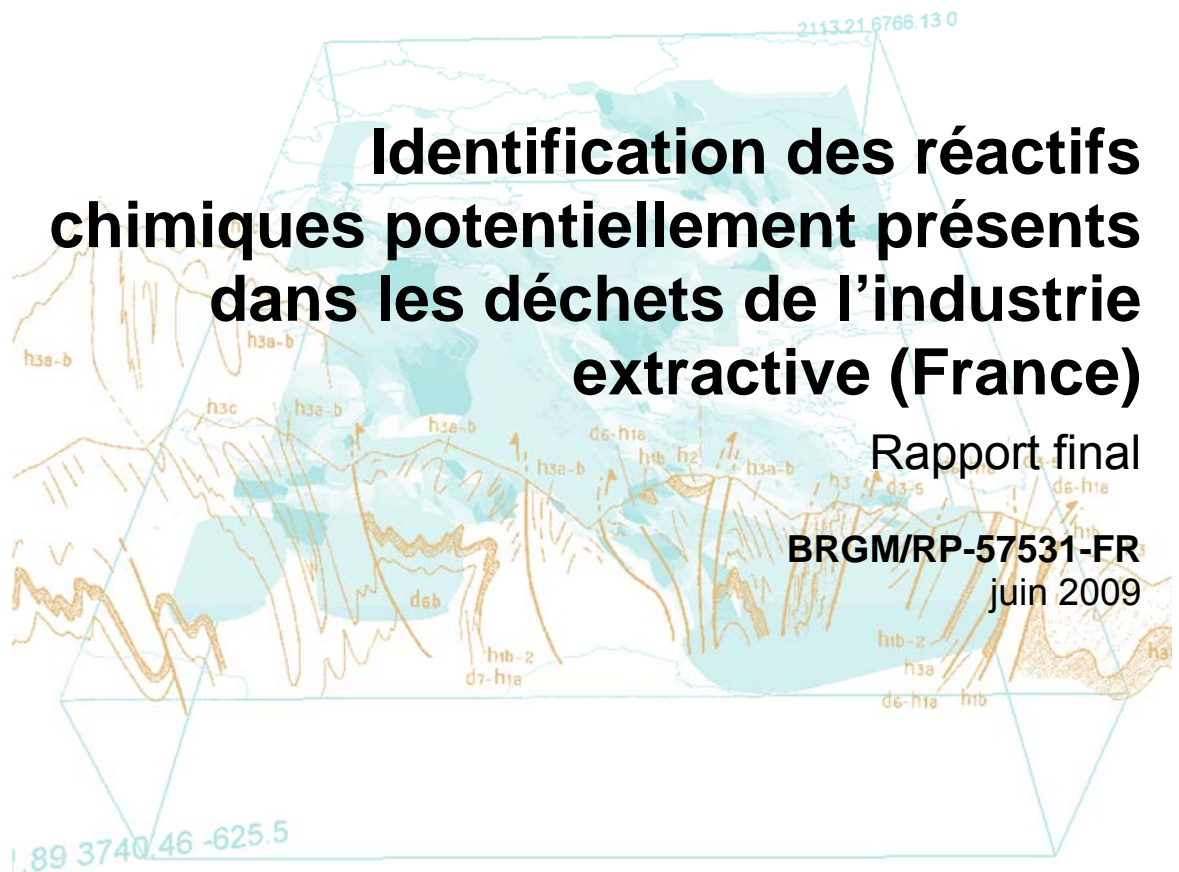


Document public



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



# Identification des réactifs chimiques potentiellement présents dans les déchets de l'industrie extractive

Rapport final

**BRGM/RP-57531-FR**

juin 2009

Étude réalisée dans le cadre des projets  
de Service public du BRGM 08POLD09 correspondant à la  
convention BRGM-MEEDDAT 2008 000 1386 action 10

**M.-P. Boutin**

Avec la collaboration de

**M. Save**

<p><b>Vérificateur :</b></p> <p>Nom : P. PIANTONE</p> <p>Date : 15/12/2011</p> <p>Signature :</p> 
---

<p><b>Approbateur :</b></p> <p>Nom : H. GABORIAU</p> <p>Date : 15/12/2011</p> <p>Signature :</p> 
--

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,  
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

**Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.**

**Mots clés** : Réactifs chimiques, Déchets de l'industrie extractive, Flottation, Flocculation, Cyanuration, Amalgamation.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Boutin M-P.** avec la collaboration de **Save M.** (2009) - Identification des réactifs chimiques potentiellement présents dans les déchets de l'industrie extractive. Rapport final. BRGM/RP-57531-FR, 53 p., 2 fig., 11 tab., 1 pl. h.t.

## Synthèse

Le BRGM a été chargé par le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire (MEEDDAT) de réaliser une étude bibliographique sur les réactifs chimiques utilisés dans le secteur de l'industrie extractive. Ces réactifs mis en œuvre lors des procédés d'enrichissement physico-chimiques peuvent en effet se retrouver associés et stockés avec les déchets générés et présenter un danger potentiel pour la santé humaine et l'environnement, s'ils s'avèrent toxiques.

Dans un premier temps, cette étude définit les quatre grands procédés d'enrichissement physico-chimiques utilisés en minéralurgie (flottation, floculation, amalgamation et cyanuration). Dans un second temps, les minerais extraits sur le sol français, recensés dans la carte minière de Béziat (1995) (DOM-TOM inclus) et faisant appel à ces procédés lors de leur enrichissement, sont identifiés. L'information relative aux réactifs associés aux procédés est issue de la littérature accessible au public (articles scientifiques, monographies de mines, rapports publics, etc.). Les éléments de toxicologie sont tirés des fiches de toxicologies d'organismes de référence en la matière, à savoir l'INRS, l'INERIS, l'ATSDR, les fiches internationales de sécurité chimiques (ICSC), etc.

L'étude de cette littérature met en évidence la pénurie d'information sur la nature spécifique des molécules. Les quantités utilisées sur chaque site minier sont rarement rapportées, les exploitants communiquant peu sur le sujet. Seule une information générale, issue d'articles scientifiques et techniques sur les différentes familles de molécules utilisables pour les quatre procédés, est largement accessible.

De fait, sans précisions quant aux molécules réellement utilisées sur un site donné et la variété des réactifs chimiques utilisables étant large, le nombre de combinaisons d'utilisation possible reste très élevé (le choix des réactifs et la dose d'utilisation sont adaptés au cas par cas, en fonction des résultats de l'étude minéralurgique du minerai à traiter).

Par ailleurs, tous les réactifs utilisés ne se retrouvent pas dans les déchets solides issus du process (ou éventuellement sous forme de traces), car, suivant leur rôle dans le procédé, certains sont liés avec le produit fini et sont évacués du site. D'autres à l'inverse sont liés avec la gangue stérile et stockés avec les déchets. D'autres encore sont libres dans la phase aqueuse et se dégradent dans les bassins de décantation. Néanmoins, la possibilité d'une pollution du site liée à un mauvais stockage des containers de réactifs est toujours envisageable.

Les éléments de toxicologie associés aux réactifs chimiques montrent que de nombreux produits utilisés sont toxiques pour l'homme et/ou pour l'environnement. Cependant, selon leur nature et leurs conditions physico-chimiques de dépôt (pH, teneur en matière organique, etc.), ils seront plus ou moins bio-disponibles ; certains

sont relativement mobiles dans le sol et peuvent migrer vers les nappes, alors que d'autres présentent un potentiel d'accumulation dans les horizons de surface. Le caractère biodégradable est également plus ou moins marqué selon les réactifs, sachant que les éléments constitutifs de certaines substances (tels que les ions métalliques) sont persistants et présentent un risque de bio-accumulation néfaste à long terme pour l'homme et l'environnement.

En conclusion, ce travail est un préalable nécessaire pour l'évaluation de la dangerosité potentielle pour l'environnement et la santé humaine, conformément à ce qui est stipulé par l'Article 20 de la Directive Européenne 2006/21/CE sur les déchets de l'industrie extractive du 15 mars 2006.

Cette étude est réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 08POLD01 correspondant à la convention BRGM-MEEDDAT 2008 000 1386 action 10 intitulée « Directive Déchets Miniers : Appuis, mise en œuvre, suivi ».

## Sommaire

<b>1. Contexte, objet et périmètre de l'étude .....</b>	<b>9</b>
1.1. CONTEXTE ET OBJET DE L'ÉTUDE .....	9
1.2. CHAMP DE L'ÉTUDE .....	9
1.3. LIMITES DE L'ÉTUDE .....	10
1.3.1. Accessibilité des données .....	10
1.3.2. Diversité des comportements des réactifs étudiés .....	11
<b>2. Principaux procédés physico-chimiques de l'industrie extractive (mines et carrières) .....</b>	<b>13</b>
2.1. FLOTTATION.....	13
2.2. FLOCULATION.....	16
2.3. PROCÉDÉS D'EXTRACTION DE L'OR.....	18
2.3.1. Amalgamation.....	18
2.3.2. Cyanuration .....	18
<b>3. Procédés et réactifs potentiellement utilisés dans le contexte français par l'industrie extractive (mines et carrières).....</b>	<b>21</b>
3.1. IDENTIFICATION DES SUBSTANCES MINÉRALES EXTRAITES ET LOCALISATION DES SITES .....	21
3.1.1. Carrières.....	21
3.1.2. Activité minière .....	21
3.2. MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION ET VOIRIE (PIERRES, GRANULATS ET SABLE) .....	24
3.3. MINÉRAIS MÉTALLIQUES .....	25
3.3.1. Métaux précieux (Or, Argent) .....	25
3.3.2. Métaux de base (Plomb, Zinc, Cuivre) .....	29
3.3.3. Métaux d'alliage (Nickel, Tungstène, etc.).....	32
3.3.4. Petits métaux et éléments de terres rares .....	34
3.4. MINÉRAUX INDUSTRIELS .....	35
3.4.1. Barytine, Fluorine .....	35
3.4.2. Matières premières des engrais et sel.....	36

3.4.3. Principaux produits pour charges.....	38
3.4.4. Principaux minéraux réfractaires et isolants .....	39
3.4.5. Matières premières de la céramique et du verre.....	40
3.4.6. Minéraux absorbants et filtrants .....	41
3.4.7. Pigments naturels - Ogres.....	42
3.5. COMBUSTIBLES MINÉRAUX .....	42
3.5.1. Charbon .....	42
3.5.2. Lignite.....	43
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>45</b>
<b>5. Bibliographie .....</b>	<b>47</b>

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Nomenclature d'activités française - Section Industries Extractives (NAF 2008 -INSEE). .....	10
Tableau 2 : Principaux minéraux pouvant être séparés par flottation (Blazy, 2000).....	14
Tableau 3 : Les grandes familles de réactifs de flottation et leurs dosages usuels (Blazy, 2000 ; Cyanamid, 1989). .....	16
Tableau 4 : Exemples de réactifs chimiques utilisés lors des procédés d'enrichissement des minerais d'or. ....	26
Tableau 5 : Exemples de réactifs chimiques utilisés lors de procédés d'enrichissement des minerais de Plomb, Zinc et Cuivre.....	30
Tableau 6 : Exemples de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de tungstène. ....	33
Tableau 7 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de Barytine et Fluorine. ....	35
Tableau 8 : Réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des phosphates de Floride (Blazy, 2000b). ....	37
Tableau 9 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de Potasse (mine des potasses d'Alsace - Mulhouse). ....	38
Tableau 10 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de micas (mine de Ploemeur).....	39
Tableau 11 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais d'andalousite (mine de Glomel).....	40



## Liste des figures

Figure 1 : Formation des floes (Cyanamid, 1989).....	17
Figure 2 : Carte minière de la France métropolitaine à 1/1 000 000 (Béziat, 1995).....	23

## Liste des annexes

Annexe 1 : Carte minière de la France métropolitaine (Béziat, 1995) – planche hors texte .....	53
--	----



# 1. Contexte, objet et périmètre de l'étude

## 1.1. CONTEXTE ET OBJET DE L'ÉTUDE

Dans le cadre de l'application au niveau national de la directive européenne 2006/21/CE visant à réduire au maximum l'impact sur l'environnement et la santé humaine lié à la gestion des déchets de l'industrie extractive, le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire (MEEDDAT) a chargé le BRGM de réaliser une étude bibliographique sur le problème particulier des réactifs chimiques utilisés dans ce secteur.

L'industrie extractive met en œuvre diverses méthodes d'enrichissement physico-chimiques faisant appel à des réactifs chimiques qui peuvent se retrouver associés aux déchets de procédés et stockés avec eux. Ces réactifs chimiques sont de nature très variée en fonction des procédés utilisés et des substances à extraire.

L'objet de cette étude bibliographique est de fournir une aide à l'identification et à la définition de la dangerosité (pour l'environnement, la santé humaine) des réactifs chimiques utilisés par l'industrie minière et susceptibles d'être présents dans les déchets de cette activité.

Dans cette étude, les procédés pyro-métallurgiques (de haute température), parfois utilisés sur les sites d'extraction pour produire des matières finies (ici le métal ou l'oxyde), ne seront pas abordés.

Cette étude a été réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 08POLD01 correspondant à la convention BRGM-MEEDDAT 2008 000 1386 action 10 intitulée « Directive Déchets Miniers : Appuis, mise en œuvre, suivi ».

## 1.2. CHAMP DE L'ÉTUDE

L'INSEE définit une nomenclature d'activités française (codes NAF) concernant tous les secteurs d'activité. Révisée en 2008, le tableau 1 présente la nouvelle nomenclature relative aux industries extractives.

Les secteurs traités dans cette étude sont représentés en grisé dans le tableau et sont désignés dans cette étude par le terme « secteur des mines et carrières ». Les déchets résultant de l'extraction, du traitement et du stockage de tourbe, ne sont pas concernés, car ils ne font l'objet que d'un nombre limité d'exigences du fait des risques plus faibles qu'ils représentent pour l'environnement (cf. directive européenne 2006/21/CE). Les hydrocarbures sont également écartés de l'étude, car l'enrichissement des produits extraits ne se fait pas sur le site d'extraction (généralement en raffinerie).

<b>B Industries extractives</b>	5 Extraction de houille et de lignite	05.1 Extraction de houille	05.10 Extraction de houille	05.10Z Extraction de houille
		05.2 Extraction de lignite	05.20 Extraction de lignite	05.20Z Extraction de lignite
	6 Extraction d'hydrocarbures	06.1 Extraction de pétrole brut	06.10 Extraction de pétrole brut	06.10Z Extraction de pétrole brut
		06.2 Extraction de gaz naturel	06.20 Extraction de gaz naturel	06.20Z Extraction de gaz naturel
	7 Extraction de minerais métalliques	07.1 Extraction de minerais de fer	07.10 Extraction de minerais de fer	07.10Z Extraction de minerais de fer
		07.2 Extraction de minerais de métaux non ferreux	07.21 Extraction de minerais d'uranium et de thorium	07.21Z Extraction de minerais d'uranium et de thorium
	07.29 Extraction d'autres minerais de métaux non ferreux		07.29Z Extraction d'autres minerais de métaux non ferreux	
	8 Autres industries extractives	08.1 Extraction de pierres, de sables et d'argiles	08.11 Extraction de pierres ornementales et de construction, de calcaire industriel, de gypse, de craie et d'ardoise	08.11Z Extraction de pierres ornementales et de construction, de calcaire industriel, de gypse, de craie et d'ardoise
			08.12 Exploitation de gravières et sablières, extraction d'argiles et de kaolin	08.12Z Exploitation de gravières et sablières, extraction d'argiles et de kaolin
		08.9 Activités extractives n.c.a.	08.91 Extraction des minéraux chimiques et d'engrais minéraux	08.91Z Extraction des minéraux chimiques et d'engrais minéraux
			08.92 Extraction de tourbe	08.92Z Extraction de tourbe
			08.93 Production de sel	08.93Z Production de sel
	08.99 Autres activités extractives n.c.a.	08.99Z Autres activités extractives n.c.a.		
	9 Services de soutien aux industries extractives	09.1 Activités de soutien à l'extraction d'hydrocarbures	09.10 Activités de soutien à l'extraction d'hydrocarbures	09.10Z Activités de soutien à l'extraction d'hydrocarbures
		09.9 Activités de soutien aux autres industries extractives	09.90 Activités de soutien aux autres industries extractives	09.90Z Activités de soutien aux autres industries extractives

Tableau 1 : Nomenclature d'activités française - Section Industries Extractives (NAF 2008 -INSEE).

Au niveau géographique, l'étude porte sur l'activité d'extraction ayant lieu ou ayant eu lieu sur le territoire français métropolitain, mais également sur les activités minières recensées en Guyane (or) et en Nouvelle-Calédonie (nickel), dans la mesure où ces activités spécifiques peuvent avoir un impact potentiel important sur l'environnement et la santé.

### 1.3. LIMITES DE L'ÉTUDE

#### 1.3.1. Accessibilité des données

Cette étude bibliographique est basée sur le fond documentaire disponible au public : articles scientifiques et techniques, rapports publics relatifs au sujet (voir bibliographie) et quelques monographies de sites miniers rendues publiques dans les compte-rendus de la Société Minérale, mais cette information spécifique reste rare. En effet, si la théorie sur les procédés d'enrichissement en fonction des minéraux extraits est connue de tous, la communication de la part des sociétés minières sur la nature et les quantités de réactifs chimiques utilisés demeure très limitée (secret industriel).

Sans références bibliographiques précises sur les produits utilisés sur chaque site, la grande variété de réactifs disponibles sur le marché entraîne un nombre de combinaisons d'utilisation de produits possibles trop important pour être abordé dans cette étude. Dans ce cas, il sera fait référence aux probables familles de produits utilisés en fonction des minerais extraits.

Par ailleurs, il faut noter que même en cas de références bibliographiques précises, ces données sont ponctuelles, alors que les techniques évoluent généralement tout au long de l'exploitation de la mine ; la nature et les quantités de réactifs peuvent alors varier dans le temps sur un même site. Il reste donc très difficile d'obtenir une information précise sur le sujet.

### **1.3.2. Diversité des comportements des réactifs étudiés**

Suivant leurs propriétés physico-chimiques, le devenir des réactifs chimiques est différent ; certains peuvent être liés aux sous-produits dans les boues de procédés (déchets), alors que d'autres sont liés au minéral flotté (produit final). Par ailleurs, l'information sur les quantités de réactifs utilisés étant difficile à obtenir, il serait hasardeux d'estimer les proportions de réactifs susceptibles d'être retrouvés dans les stériles. Cette étude se borne donc à en établir la liste d'un point de vue qualitatif.

De plus les données sur la toxicité des réactifs utilisés et de leurs produits de dégradation (ou métabolites) connus se révèlent relativement hétérogènes. Toutes les molécules n'ont pas fait l'objet d'études poussées au même niveau de précision et leur dégradation reste fonction des conditions de stockage liées au site (milieu aérobie/anaérobie, pH, Eh, etc.).



## 2. Principaux procédés physico-chimiques de l'industrie extractive (mines et carrières)

Comme défini dans la partie 1.2, cette étude cible particulièrement les procédés physico-chimiques ayant recours à des réactifs chimiques dans les domaines des mines et carrières.

En minéralurgie, les procédés physico-chimiques font partie d'un arsenal de méthodes physique, thermique, chimique ou biochimique permettant, après préparation mécanique du minerai, de séparer les minéraux de valeur de la gangue stérile qui les entoure. Les procédés d'enrichissement physico-chimiques faisant appel à des réactifs chimiques sont principalement la flottation, ainsi que les procédés d'extraction de l'or, l'amalgamation et la cyanuration (cas particulier de lixiviation susceptible de poser de graves problèmes sanitaires et de pollution environnementale).

Tant en carrière que sur site minier, les méthodes de séparation physico-chimiques interviennent au niveau du recyclage et du traitement des eaux de procédés utilisées pour laver les produits extraits. La séparation solide-liquide (floculation) par ajout de flocculants permet d'améliorer l'élimination des particules fines des eaux usées avant leur recyclage en station de lavage.

L'ensemble de ces procédés de séparation et d'enrichissement est basé sur les propriétés physico-chimiques des matières à traiter. L'addition de réactifs chimiques permet d'influencer le comportement des différents constituants et/ou d'améliorer les performances des procédés en exacerbant les réactions.

### 2.1. FLOTTATION

La flottation est un procédé permettant de séparer les solides entre eux en jouant sur leurs propriétés de surface par rapport à une phase aqueuse, l'eau, et en présence d'air (Blazy, 2000a).

Les principaux minéraux pouvant être séparés par flottation sont donnés dans le tableau 2.

Le principe de la flottation est le suivant : le minerai est d'abord broyé de façon optimale de manière à libérer de sa gangue le minéral valorisable à flotter en minimisant la production de particules fines qui gênent le processus de flottation (altération des performances métallurgiques, surconsommation de réactifs, etc.). Le broyat est ensuite mis en solution dans de l'eau pour former la pulpe à laquelle est ajouté un réactif chimique appelé « collecteur » qui va donner aux particules minérales à flotter un caractère hydrophobe.

<b>SULFURES</b>	
Galène	PbS
Blende (ou Sphalérite)	ZnS
Marmatite	Zn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> S
Molybdénite	MoS <sub>2</sub>
Pentladite	Ni <sub>1-x</sub> FeS
Chalcocite	Cu <sub>2</sub> S
Covellite	CuS
Chalcopyrite	CuFeS <sub>2</sub>
Bornite	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>
Enargite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>
Tennantite	(Cu,Fe) <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
Tétrahédrite	(Cu,Fe) <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>
Pyrite	FeS <sub>2</sub>
Pyrrhotite	Fe <sub>1-x</sub> S
Mispickel (ou Arsénopyrite)	FeAsS
<b>Carbonates</b>	
Calcite	CaCO <sub>3</sub>
Dolomite	(Mg,Ca)CO <sub>3</sub>
Magnésite	MgCO <sub>3</sub>
Malachite	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>
Cérosite	PbCO <sub>3</sub>
Smithsonite	ZnCO <sub>3</sub>
<b>Sulfates</b>	
Barytine	BaSO <sub>4</sub>
Anglésite	PbSO <sub>4</sub>
Célestine	SrSO <sub>4</sub>
<b>Fluorures</b>	
Fluorine	CaF <sub>2</sub>
<b>Tungstates</b>	
Scheelite	CaWO <sub>4</sub>
<b>Phosphates</b>	
Apatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F)
<b>Oxydes simples</b>	
Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cassitérite	SnO <sub>2</sub>
Quartz	SiO <sub>2</sub>
Pyrolusite	MnO <sub>2</sub>
Rutile	TiO <sub>2</sub>
Corindon	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Baddeleyite	ZrO <sub>2</sub>
<b>Oxydes Mixtes</b>	
Chromite	FeOCr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ilménite	FeOTiO <sub>2</sub>
<b>Silicates</b>	
Zircon	ZrSiO <sub>4</sub>
Wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>
<b>Aluminosilicates</b>	
Orthose	K(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>
Albite	Na(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>
Néphéline	Na <sub>3</sub> KAl <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub>
Talc	Mg <sub>6</sub> (Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> )(OH) <sub>4</sub>
Muscovite	K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>20</sub> )(OH,F) <sub>4</sub>
Phlogopite	K <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>6</sub> (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>20</sub> )
Biotite	K <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>6-4</sub> (Fe <sup>3+</sup> ,Al,Ti) <sub>0-2</sub> ... (Si <sub>6-5</sub> Al <sub>2-3</sub> O <sub>20</sub> )O <sub>0-2</sub> (OH,F) <sub>4-2</sub>
Lépidolite	K <sub>2</sub> (Li,Al) <sub>5-6</sub> [Si <sub>6-7</sub> Al <sub>2-1</sub> O <sub>20</sub> ](OH,F) <sub>4</sub>
Andalousite	Al <sub>2</sub> O(SiO <sub>4</sub> )
Disthène	Al <sub>2</sub> O(SiO <sub>4</sub> )

Tableau 2 : Principaux minéraux pouvant être séparés par flottation (Blazy, 2000).



Suivant les besoins, des agents modifiants vont être introduits et vont modifier l'affinité des collecteurs pour certaines surfaces minérales, leur conférant une action plus sélective et favorisant ainsi une flottation différentielle :

- les agents « activants » favorisent les connections entre le collecteur et le minéral à flotter ;
- les agents « déprimants » confèrent un caractère hydrophile aux phases minérales indésirables qu'on ne souhaite pas flotter.

La solution est ensuite agitée par injection d'air (bullage) dans des réacteurs adéquats (cellules de flottation, colonne de flottation, électro-flottation). Complexé au collecteur hydrophobe, le minéral valorisable se fixe à la surface des bulles et se concentre dans l'écume qui est récupérée par débordement et écrémage du surnageant. Le rendement est amplifié par l'ajout d'autres réactifs chimiques appelés « moussants » qui permettent de contrôler la taille et la durée de vie des bulles et de récupérer au mieux le minéral à flotter. Dans le cas ci-dessus où le minéral flotté est le minéral valorisable, on parle de « flottation directe ». Mais le minéral flotté peut être un minéral de gangue et par conséquent, le minéral valorisable est concentré dans le produit non flottant hydrophile. On parle alors de « flottation inverse ».

La variété des réactifs chimiques existants est large (voir tableau 3), rendant le nombre de combinaisons d'utilisation très élevé. Le choix des réactifs et la dose d'utilisation sont à adapter au cas par cas, en fonction des résultats de l'étude minéralogique du minerai à traiter (composition minéralogique, textures et type d'association des minéraux présents, maille de libération des minéraux à concentrer, etc.).

Le devenir des réactifs est lié à leur fonction :

- les collecteurs : dans la majorité des cas (flottation directe), n'en seront retrouvées que des traces dans les déchets solides car, liés au produit flotté, ils partent avec vers l'usine de pyrométallurgie. À l'inverse, dans les cas de flottation inverse, les collecteurs restent liés avec le précipité stérile et se retrouvent donc dans les déchets solides ;
- les agents modifiants : leurs destins sont multiples ; dans le cas de la flottation du zinc par exemple, ils sont liés aux autres sulfures ou à la gangue. Certains restent avec les stériles, comme le fluosilicate de soude déprimant de la gangue non sulfurée). D'autres partent avec le (ou un) produit fini. C'est le cas du sulfate de zinc déprimant de la blende (minerai de zinc) utilisé pour flotter la galène et en récupérer le plomb, ou encore du sulfate de cuivre, réactivant de la blende. Par échange ionique (Ca/Métal), les sulfates rejoignent ensuite les bassins à stériles ;
- les moussants, généralement dilués dans l'eau de process, sont évacués vers les bassins de décantation où ils se dégradent plus ou moins rapidement.

<b>LES COLLECTEURS</b>	
<b>Collecteurs de minéraux sulfurés (métalliques)</b>	Alkyldithiocarbonates– Xanthates (ROCS <sub>2</sub> -) (10 à 100 g/t)
	Dialkyldithiophosphates (type Aerofloats) (10 à 100 g/t)
	Dialkyldisulfures (dixanthogènes) (2 à 25 g/t)
	Dialkyldithiocarbamates (5 à 100 g/t)
	Isopropylthionocarbamates (5 à 50 g/t)
	Mercaptobenzothiazole (5 à 50 g/t)
<b>Collecteurs de minéraux type oxydes, silicates et sels de métaux peu solubles</b>	Acides gras et leurs sels (acides alkylcarboxyliques et alkylcarboxylates)
	Alkylsulfonates (250 à 1 500 g/t)
	Alkylsulfates
	Alkylhydroxamates
	Amines et sels d'amines (250 à 450 g/t)
	Aminoacides
<b>LES AGENTS MODIFIANTS (activants ou déprimants)</b>	
<b>Alcalins</b>	Chaux (250 à 2 500 g/t)
	Carbonate de sodium (250 à 1 500 g/t)
	Silicates alcalins (250 à 1 500 g/t)
	Soude (250 à 1 000 g/t)
	Phosphates alcalins (250 à 1 000 g/t)
<b>Acides organiques et inorganiques</b>	Acide sulfurique (250 à 2 500 g/t)
	Acide fluorhydrique (250 à 2 000 g/t)
<b>Acides organiques</b>	Acide phosphorique (250 à 2 000 g/t)
	Acide citrique (250 à 1 000 g/t)
	Acide lactique (250 à 1 000 g/t)
<b>Composés cyanogènes</b>	Cyanures alcalins (5 à 250 g/t)
	Ferro et ferricyanure, prussiate de sodium jaune (50 à 1 000 g/t)
<b>Sulfites et sulfures</b>	Sulfites alcalins (250 à 2 000 g/t)
	Dioxyde de soufre (250 à 5 000 g/t)
	Sulfure d'hydrogène (100 à 1 000 g/t)
	Sulfures alcalins (250 à 2 500 g/t)
	Oxychlorures alcalins (250 à 1 000 g/t)
<b>Sels métalliques d'ions</b>	Sulfate de cuivre (100 à 2 500 g/t)
	Acide chromique, bichromates (100 à 2 500 g/t)
	Sulfates ferreux et ferriques (50 à 500 g/t)
	Sulfates de zinc (50 à 1 500 g/t)
	Nitrate mercurique (50 à 1 000 g/t)
	Nitrate ou acétate de plomb (50 à 1 000 g/t)
	Sulfate ou chlorure d'aluminium (50 à 1 000 g/t)
	Manganates et permanganates (50 à 1 000 g/t)
<b>Colloïdes organiques hydrophiles</b>	Amidons (blé, maïs...) (50 à 500 g/t)
	Tannins dont le quebracho (10 à 100 g/t)
	Carboxyméthylcellulose (50 à 250 g/t)
	Polyacrylamides et polyacrylates (macromolécules de synthèses) (1 à 25 g/t)
<b>LES MOUSSANTS</b>	
<b>Crésol / acide crésylique</b> (40 g/t pour minerais sulfurés)	
<b>Méthyl isobutyl carbinol-MIBC</b> (30 g/t pour minerais sulfurés, 125 g/t pour charbon)	
<b>Huile de pin</b> (30 g/t pour minerais sulfurés, 130 g/t pour charbon)	
<b>Éther de glycol polypropylénique</b> (25 g/t pour minerais sulfurés)	
<b>Triéthoxybutane (T.E.B.)</b> (30 g/t pour minerais sulfurés)	

Tableau 3 : Les grandes familles de réactifs de flottation et leurs dosages usuels (Blazy, 2000 ; Cyanamid, 1989).

## 2.2. FLOCCULATION

La floculation est un procédé permettant d'accélérer et d'améliorer la séparation solide-liquide dans des eaux contenant des solides en suspension.

Le principe de la floculation est d'introduire dans la solution à traiter des réactifs (floculants) qui vont agglomérer les particules en suspension par des mécanismes d'adsorption (liaison hydrogène, etc.), d'attraction due à des charges localisées ou des liaisons par pont de polymères lorsque les floculants sont de poids moléculaire élevé (voir figure 1). Les floccs ainsi formés vont permettre d'accélérer la vitesse de sédimentation et de favoriser une séparation efficace des phases liquide et solide (Cyanamid, 1989).

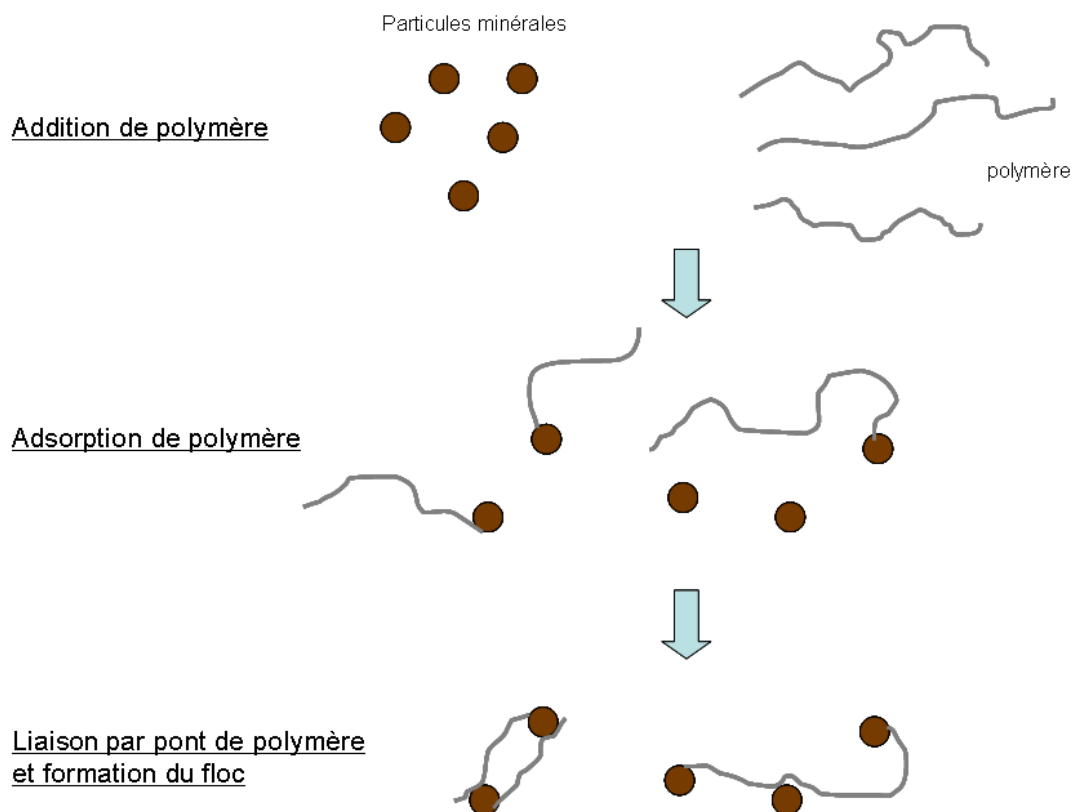


Figure 1 : Formation des floccs (Cyanamid, 1989).

La floculation est utilisée à divers stades du traitement des minéraux : épaissement des rejets de flottation, récupération des liqueurs de lixiviations enrichies et épaissement des rejets, clarification des eaux de rejets (traitement des particules fines)...

Les réactifs utilisés peuvent être de natures différentes selon l'usage (substances minérales, organiques d'origine naturelle ou de synthèse). Les plus utilisés à l'heure actuelle, pour les applications concernées dans cette étude, sont les floculants de type polyacrylamide (floculant organique de synthèse) non ioniques ou anioniques de poids moléculaire élevé (Chartier, 1994). Le dosage est généralement compris entre 50 et 100 g/tonne de boue (matière sèche), mais peuvent atteindre 300 g/t dans les cas les plus défavorables (Gaboriau, 2000).

Avant la mise sur le marché des molécules de synthèse type polyacrylamide et leur utilisation massive, les industriels faisaient appel à la coagulation par ajout d'électrolytes ou d'ions métal hydrolysables pour déstabiliser les suspensions (Cyanamid, 1989).

## **2.3. PROCÉDÉS D'EXTRACTION DE L'OR**

### **2.3.1. Amalgamation**

L'amalgamation est une technique ancienne basée sur la propriété de l'or de former avec le mercure des amalgames décomposables à la chaleur. À la suite d'un long broyage en voie humide, le concentré (gravimétrique en général) est malaxé en présence de mercure. Les amalgames se forment et sont ensuite séparés de la pulpe par passage dans un piège hydraulique, puis lavés. Une fois le mercure évaporé par distillation, le produit final est composé d'un concentré d'or (et d'argent extrait simultanément, car présentant les mêmes propriétés que l'or à amalgamer le mercure) (Blazy, 2006a).

### **2.3.2. Cyanuration**

Le principe de la cyanuration est basé sur la capacité du cyanure à dissoudre l'or et à former avec lui un complexe stable en solution alcaline ( $\text{pH} \geq 10$ ). Cette propriété est mise en œuvre via la technique de lixiviation (en réacteur ou en tas).

Le minerai est dans un premier temps concassé, broyé et concentré de manière gravimétrique. En cas d'association étroite de l'or avec des sulfures métalliques (ex. pyrite), une flottation peut être envisagée afin de les concentrer suivie d'un rebroyage et le cas échéant d'un grillage du pré-concentré de flottation obtenu. La solution cyanurée est alors lentement passée au travers de cette préparation de fine granulométrie. L'or complexé par le cyanure se retrouve en solution dans le lixiviat. Cette mise en solution est conditionnée au fait que l'or soit accessible à la solution de cyanure (sous forme libre), qu'il n'y ait pas d'agents cyanicides dans le minerai et que l'apport d'oxygène nécessaire à la réaction chimique soit assuré (Blazy, 2006a). Le choix de la technique de lixiviation en usine ou en tas est dépendant de plusieurs critères : notamment du type de minéralisation des minerais, certaines étant plus complexes que d'autres, des tonnages à traiter et de la teneur en or initiale du minerai (Dorey, 1988).

Plusieurs méthodes ont été mises au point pour traiter la solution de cyanure enrichie de manière à récupérer l'or dissous. Les deux méthodes majoritairement utilisées industriellement sont la cémentation (précipitation) sur poudre de zinc et l'adsorption sur charbon actif :

- La première méthode, autrement appelée procédé Merrill-Crowe, consiste en une clarification du lixiviat auquel est rajoutée la poudre de zinc (additionnée de sels de plomb), en prenant soin de se placer en conditions anaérobiques (étape de désaération). Outre l'augmentation de l'efficacité de la cémentation liée à l'absence

d'oxygène, cette désaération de la solution permet d'éviter le colmatage du filtre presse servant à récupérer le zinc chargé en or (colmatage causé par des carbonates issus de l'action du CO<sub>2</sub> sur le calcium présent en solution).

- La seconde méthode est basée sur la capacité des charbons actifs à adsorber l'or cyanuré (charbons d'écorce de noix de coco essentiellement en raison de leur bonne tenue mécanique). Les charbons sont mis en contact avec le lixiviat, se chargent en or, subissent ensuite une étape d'élution par lavage par une solution de cyanure fortement concentrée qui extrait à nouveau l'or et le recomplexe. Le métal est récupéré par électrolyse ou cémentation sur zinc et le charbon est régénéré et recyclé vers l'étape d'adsorption. Suivant la configuration de l'appareillage et le moment de la mise en contact du charbon avec le lixiviat, trois techniques d'adsorption sur charbons actifs sont définies : le charbon en colonne (Carbon In Column ou CIC), le charbon en pulpe (Carbon In Pulp ou CIP) et le charbon en lixiviation (Carbon In Leach ou CIL) (Blazy, 2006a ; Cyanamid, 1989).

Les produits obtenus par ces deux méthodes (électrolyse et cémentation) sont ensuite affinés par fusion pour obtenir un or relativement pur appelé or « doré », qui est la production finale du site minier.



### **3. Procédés et réactifs potentiellement utilisés dans le contexte français par l'industrie extractive (mines et carrières)**

#### **3.1. IDENTIFICATION DES SUBSTANCES MINÉRALES EXTRAITES ET LOCALISATION DES SITES**

##### **3.1.1. Carrières**

Les carrières d'extraction de matériaux de construction et de voirie (pierres, granulats, sable et argiles) sont présentes sur l'ensemble du territoire. Déclarées comme Installations Classées, elles sont répertoriées par l'Inspection des Installations classées dans la base de données GIDIC (Gestion Informatique des Données des Installations Classées).

##### **3.1.2. Activité minière**

Dans leur carte minière de la France métropolitaine, Béziat *et al.* (1995) ont recensé la majorité des mines de taille économique respectable pour les substances suivantes (voir figure 2) :

- minerais métalliques : métaux précieux (or, argent, platinoïdes), l'uranium, métaux de base (cuivre, plomb, zinc), métaux communs (étain, aluminium, fer), métaux d'alliage principaux (Mn, Cr, Ni, Co, W) et secondaires (Sb, Bi, Ti, V, Nb-Ta et Si) et les petits métaux et éléments rares (Be, Cd, Ge, In, Ga, As, Li, Zr, terres rares) ;
- minéraux industriels (barytine, fluorine, phosphates, soufre et pyrite, potasse, sel, talc, mica, kaolin, argiles, etc.) ;
- combustibles minéraux (charbons, lignite, hydrocarbures).





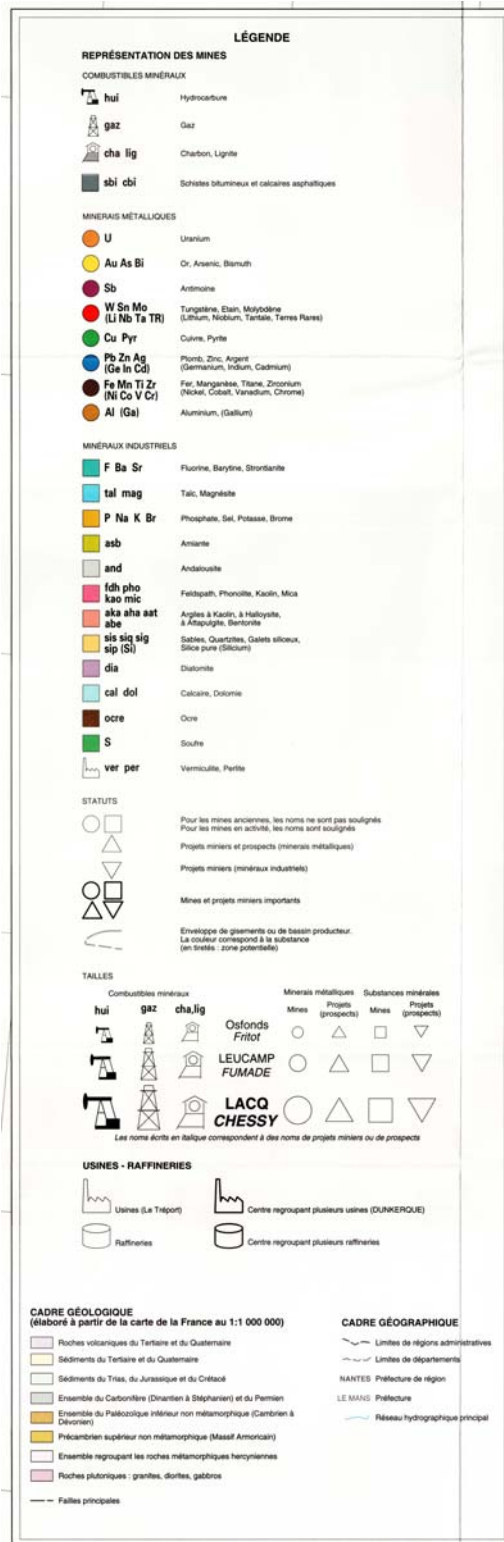


Figure 2 : Carte minière de la France métropolitaine à 1/1 000 000 (Béziat, 1995).

Si la quasi-totalité des mines ont aujourd'hui cessé leur activité sur le territoire métropolitain, les stériles d'extraction et d'enrichissement sont restés en place et peuvent poser un éventuel problème sanitaire et environnemental qu'il faut prendre en compte. Par ailleurs, l'activité minière continue dans les DOM-TOM, principalement sur les territoires guyanais et néocalédonien, avec l'extraction d'or et de nickel. Ces deux cas sont traités dans ce rapport.

Il convient de noter que cette étude est relative aux pollutions éventuelles des sites d'extraction par des réactifs chimiques inhérents aux traitements minéralurgiques *in situ*. Ne sont traités dans ce rapport que les minerais **extraits** sur le territoire français **et traités ou enrichis sur le site d'extraction via les méthodes physico-chimiques citées plus haut (cf. section 2)**. En sont donc exclues *de facto* :

- Les substances potentiellement présentes dans sous-sol français, dont les ressources trop marginales, n'ont pas fait l'objet d'une exploitation (ou très restreinte). Il s'agit pour les minerais métalliques du manganèse, du molybdène, de l'étain, du titane, du vanadium (sous-produit de l'exploitation et raffinage d'autres minerais), du niobium, du tantale, du mercure, du béryllium, du lithium, du zirconium et des terres rares. Concernant les minéraux industriels, il s'agit de la magnésite, le graphite, la vermiculite, la wollastonite et la perlite (Béziat, 1995). Ces minerais peuvent par ailleurs être importés, puis transformés sur le territoire pour satisfaire les besoins nationaux.
- Les substances extraites transportés directement en usine comme tout-venant pour traitement subséquent : la bauxite (aluminium) (Cury, 1985 ; Guiot, 1985 ; Rizet, 2000), le minerai de fer (Blondeau, 2004), le minerai d'uranium (Rizet, 2000 ; Michel, 1985a, b et c ; Duchamp, 1985).
- Les substances extraites sur le territoire national, mais ne faisant pas appel aux procédés physico-chimiques considérés dans cette étude : le sel (dissous dans les saumures – voir site internet Solvay) et l'amiante (traitements purement physiques – voir site internet du ministère environnement canadien) (Hardy-Hémery, 2005).

Pour chaque type de minerai traité dans cette étude, est évoqué le procédé afférent. Si ce dernier a déjà été évoqué dans une partie précédente du développement du rapport, il est simplement fait mention à l'alinéa auquel il faut se reporter.

### **3.2. MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION ET VOIRIE (PIERRES, GRANULATS ET SABLE)**

Les matériaux de construction sont issus de procédés principalement physiques (concassage, criblage, broyage, tri granulométrique, etc.). Des étapes de lavage des produits sont également observées à différents niveaux du process, générant des volumes d'eau consommés considérables. En accord avec l'arrêté ministériel du 22 septembre 1994 (§ 18.2.1), l'intégralité des eaux usées issues de l'activité de l'industrie extractive doit être recyclée sur le site et les rejets dans l'environnement sont interdits. Les carriers ont donc un recours massif à l'utilisation de flocculants de type polyacrylamide (Touzé, 2007) pour améliorer et accélérer la séparation solide/liquide des effluents dans les bassins de décantation afin de recycler l'eau dans le process.

### • Toxicologie des réactifs

Le **polyacrylamide** est un polymère synthétisé à partir d'acrylamide et d'acide acrylique. Sa toxicité est définie selon la quantité résiduelle d'acrylamide dans la spécialité commerciale : non toxique pour l'homme lorsque la teneur en acrylamide résiduel est inférieure à 1 000 mg/L, il est considéré comme cancérigène de niveau 2 pour des teneurs en acrylamide supérieures. L'European Chemical Bureau (2002) a néanmoins établi que les polyacrylamides utilisés en Europe relevaient de la première catégorie et la non-toxicité du polyacrylamide semble faire l'unanimité dans la communauté scientifique (Caufield, 2002 ; King, 1989).

Néanmoins, une problématique de santé publique et environnementale liée aux produits de dégradation du polyacrylamide émerge actuellement. En effet, la nature et la toxicité des métabolites de cette molécule sont mal identifiées et la formation éventuelle d'acrylamide par dégradation physico-chimique puis biologique du polyacrylamide n'est pas exclue. L'acrylamide est une substance classée comme cancérigène de niveau 2, mutagène de niveau 2 et reprotoxique de niveau 3 (CNRS, 2008 ; INRS, FT n° 119).

## 3.3. MINERAIS MÉTALLIQUES

### 3.3.1. Métaux précieux (Or, Argent)

À côté de la méthode gravimétrique, il existe deux méthodes principales physico-chimiques d'enrichissement des minerais d'or : la cyanuration, basée sur la propriété du cyanure à lixivier l'or et l'amalgamation, basée sur la capacité de l'or de former un amalgame avec le mercure (cf. présentation des deux méthodes, partie 2.3).

Du fait de sa dangerosité liée à la toxicité du mercure d'une part et des contraintes inhérentes particulières à cette technique d'autre part (présence d'eau indispensable, nécessité d'un or libre, etc.), l'amalgamation n'est plus mise en œuvre à l'heure actuelle par les industriels qui lui ont préféré la technique de cyanuration dont les contraintes, les rejets et les impacts sont plus facilement maîtrisables. Cependant, l'amalgamation, largement utilisée autrefois, reste très utilisée dans le cadre de l'activité artisanale d'orpaillage (en Guyane notamment) avec des conséquences sanitaires et environnementales d'autant plus graves que les rejets ne sont pas ou peu contrôlés (le titrage d'un effluent en sortie d'unité d'amalgamation tourne autour de 0,005 à 0,05 mg/L de mercure, alors que la norme exige une concentration inférieure à 0,002 mg/L dans les eaux) (Blazy, 2006a).

Il est possible que sur certains sites métropolitains comme à Cheny (Limousin), le minerai aurifère ait été traité par amalgamation, puis par cyanuration, en fonction de la nature du minerai et de l'évolution des techniques.

Suivant la configuration du minerai à traiter, le procédé de cyanuration peut être précédé ou non de plusieurs étapes de préparation (préconcentration gravimétrique,

flottation, grillage, etc.). Le tableau 4 présente par exemple deux schémas de traitement différents utilisés dans les mines de Salsigne et de Rouez.

		Flottation			Cyanuration	Floculation	Amalgamation
		Collecteurs	agents modifiants	moussants			
OR	Mine de Salsigne	.Amylxanthate- isobutylxanthate de sodium	.Sulfate de cuivre	.Alcool	.Cyanure + chaux .Soude .Charbon actif .Bisulfite .Sulfate de fer	.Epaississage et floculation. Pas de précision sur nature du produit utilisé - polyacrylamide?)	
	Mine de Rouez				.Cyanure + chaux .Soude .Charbon actif .Ciment .Cyanure de sodium .Poudre de zinc .Acétate de plomb .Polyacrylate .Ethanol .Acide chlorhydrique	.Epaississage et floculation. Pas de précision sur nature du produit utilisé - polyacrylamide?)	
	Orpillage (Guyane)						.Mercure .Cyanure (traitement complémentaire d'affinage)

Tableau 4 : Exemples de réactifs chimiques utilisés lors des procédés d'enrichissement des minerais d'or.

Ces données sont issues d'études de cas industriels (Blazy, 2006a et b). Dans le cas de la mine de Salsigne (ADEME, 1999), il faut néanmoins préciser que si l'amyloxanthate a été largement utilisé, le principal problème en termes de santé publique et de pollution environnementale reste le transfert éventuel d'arsenic résiduel dans les milieux (voir chapitre 3.2.4a – arsenic).

Concernant l'argent (Ag) en France, il est pour l'essentiel un sous-produit de l'extraction de l'or et des métaux de base (plomb, zinc, cuivre) (Béziat, 1995 ; Blazy, 2006c). Les réactifs chimiques inhérents aux procédés minéralurgiques utilisés pour son extraction sont donc ceux utilisés pour ces métaux principaux (cf. ci-dessus et partie 3.3.2).

#### • Toxicologie des réactifs

Certains des réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement du minerai d'or ont fait l'objet d'études toxicologiques par les principaux organismes référents en la matière. Les informations sont principalement issues des fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques éditées par l'INERIS, des fiches toxicologiques éditées par l'INRS et l'agence américaine ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry), ainsi que les fiches internationales de sécurité chimique (ICSC).

Les **xanthates** : aucune fiche toxicologique n'a été trouvée sur le xanthate. Par contre, un des produits de dégradation de l'éthylxanthate, le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>), a été identifié comme toxique par l'INRS (FT n° 12) et l'ATSDR (TP CAS 75-15-0). La voie d'exposition à cette substance est la voie respiratoire et accessoirement la voie cutanée. Suivant le type d'intoxication, les risques sont les suivants :

- intoxication aiguë : risques neurotoxiques graves, brûlures ;
- intoxication chronique : troubles neurologiques, affections oculaires, troubles cardiaques et digestifs, possible altération de la fertilité et effets néfastes sur l'enfant pendant la grossesse.

Le caractère cancérigène du disulfure de carbone n'est pas formellement établi (études contradictoires) et il n'est pas classé comme nocif pour les organismes aquatiques.

Les autres produits de dégradation connus de l'éthylxanthate sont le monothiocarbonate ( $\text{ROCSO}^-$ ), le dixanthogène ( $\text{ROCS}_2$ )<sub>2</sub>, l'acide xanthique ( $\text{ROCS}_2\text{H}$ ) et le perxanthate ( $\text{ROCS}_2\text{O}^-$ ) (Zhongxi, 1997). Leur apparition dépend des conditions physico-chimiques de dégradation du xanthate (pH, potentiel redox, etc.). Ils ne font pas l'objet de fiches toxicologiques INERIS, INRS et ATSDR.

Le **sulfate de cuivre** est classé comme nocif par ingestion (toxicité aiguë) et irritant oculaire et cutané (INERIS, fiche toxicologique Cuivre). Il est par ailleurs classé comme très toxique pour les organismes aquatiques et peut entraîner des effets néfastes à long terme (bioaccumulation) pour l'environnement aquatique (ICSC n° 0751).

Le comportement du cuivre dans le sol est fonction de nombreux facteurs (pH du sol, potentiel redox, capacité d'échange cationique, etc.). En règle générale, le cuivre est plus soluble et mobile à  $\text{pH} < 5$ . L'adsorption par les sols est dominante à pH compris entre 5 et 6. À partir de pH 6, il précipite et au-delà de pH 7, le cuivre n'est pratiquement plus mobile. La plus grande partie du cuivre reste adsorbé préférentiellement à la matière organique sur les premiers centimètres de l'horizon supérieur du sol, et migre peu en profondeur à moins qu'un drainage acide intervienne (INERIS, fiche toxicologique Cuivre).

Généralement inflammables, les **alcools** sont classés suivant leur nature comme irritants pour la peau et les yeux, nocifs, toxiques voire mortels (méthanol) par inhalation ou ingestion. **L'éthanol** est classé quant à lui uniquement comme facilement inflammable (INRS, FT n° 48). Du point de vue environnemental, tous les alcools font partie de la famille des composés organiques volatils (COV) et contribuent à augmenter la production d'ozone dans la troposphère par réaction photochimique (INRS, Dossier Alcool). Solubles dans l'eau et rapidement biodégradables, un rejet massif dans l'environnement peut cependant provoquer une dégradation du milieu naturel aquatique.

Le **cyanure** et ses dérivés (cyanure de sodium et potassium) sont classés comme produits très toxiques, dangereux pour l'environnement et pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique (INRS, FT n° 111), (INERIS, fiche toxicologique Cyanure). En se décomposant, les cyanures de sodium et potassium libèrent lentement des petites quantités de cyanure d'hydrogène, gaz inflammable et très toxique. Cette décomposition est d'autant plus rapide que le pH du milieu est faible (milieu acide) (INRS, FT n° 111). La mobilité du cyanure dans le sol est moyenne ; elle est d'autant plus faible que le pH est bas et que la teneur en argiles et oxydes de fer est élevée (INERIS, fiche toxicologique Cyanure).

La **soude** (hydroxyde de sodium) est classée comme puissant corrosif provoquant de graves brûlures. Cette base forte est rapidement biodégradable (INRS, FT n° 20). Cependant, en cas de rejet massif dans un cours d'eau, elle peut en augmenter le pH et représenter une menace potentielle pour la faune et la flore locales.

Le **bisulfite** est un sel d'anhydride sulfureux, autre nom du dioxyde de soufre qui est un gaz toxique par inhalation et provoque des brûlures. Il est plus ou moins absorbé par les sols en fonction du pH et de la composition du milieu et est très soluble dans l'eau. Sa demi-vie dans l'air est estimée entre 3 et 5 heures (INERIS, fiche toxicologique Dioxyde de soufre).

La toxicité de la **poudre de zinc** (microgranules de Zinc métal de taille comprise entre quelques microns et une centaine de microns) est relative à celle du zinc et des ses dérivés : le **chlorure de zinc** est classé corrosif (provoque des brûlures) et le **sulfate de zinc** est irritant pour les yeux et la peau. Tous deux sont classés très toxiques pour les organismes aquatiques et pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique (INRS, FT n° 75). Le zinc s'accumule préférentiellement à la surface des sols. Sa mobilité dans le sol est régie par les facteurs tels que les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité. Un pH élevé favorise l'adsorption du zinc sur la matière organique d'autant plus si celle-ci est abondante. À l'inverse, une salinité croissante favorisera sa désorption (INERIS, fiche toxicologique Zinc).

L'**acétate de plomb** est un sel de plomb classé par la directive 2009/2/CE comme toxique par inhalation, carcinogène de catégorie 1 pouvant provoquer le cancer par inhalation, toxique pour la reproduction de catégorie 1 pouvant présenter des risques pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant et de catégorie 3 pouvant altérer la fertilité. De plus, cette molécule d'origine anthropique exclusivement est classée comme très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique (INRS, FT n° 59). Même si l'acétate de plomb est plus soluble que les formes inorganiques des composés du plomb, il a tendance à s'accumuler sur les horizons de surfaces du sol, plus riche en matière organique pour laquelle il a une forte affinité. Les autres facteurs affectant la mobilité et la biodisponibilité du plomb sont le pH et la teneur en argile.

L'**acide chlorhydrique** est la forme aqueuse du chlorure d'hydrogène, gaz suffocant facilement liquéfiable. Classée comme corrosif provoquant des brûlures et irritant pour les voies respiratoires, l'acide chlorhydrique est une acide fort, stable, pouvant toutefois dégager du chlore sous l'action de certains facteurs (lumière, certains catalyseurs, etc.) (INRS, FT n° 13). Ce réactif ne présente apparemment pas de danger pour l'environnement aquatique. Cependant, en cas de rejet massif dans un cours d'eau, il peut en diminuer le pH et représenter une menace potentielle pour la faune et la flore locales.

Le **mercure** est classé comme toxique par inhalation (très toxique par ingestion pour le chlorure de mercure), présentant des dangers d'effets cumulatifs et reprotoxique de catégorie 2 pouvant présenter des risques pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant. Le chlorure de mercure est quant à lui très toxique par ingestion, toxique par

contact cutané, provoquant des brûlures, et mutagène, et reprotoxique de catégorie 3 (INRS, FT n° 55) (CNRS, 2009). Le mercure est peu mobile dans les sols et a tendance à s'accumuler en surface. Cependant, le processus réversible de méthylation à partir des sels de mercure inorganiques ( $\text{Hg}^+$  et  $\text{Hg}^{2+}$ ) par des bactéries aérobies/anaérobies ou par voie chimique, forme du méthylmercure ou diméthylmercure très toxiques pour les poissons (INERIS, fiche toxique Mercure). En remontant les réseaux trophiques, le mercure s'accumule dans les organismes et peut être à l'origine d'une intoxication chez l'homme (Goulé *et al.*, 2005). Les paramètres influençant la méthylation et la déméthylation sont la concentration en ions sulfures ( $\text{S}^{2-}$ ), le potentiel d'oxydoréduction et la teneur en matière organique ; en conditions réductrices, le précipité  $\text{HgS}$  est formé et résiste à la méthylation alors qu'en milieu aérobie,  $\text{HgSO}_4$  est formé et peut subir la méthylation, d'autant plus favorisée que la teneur en matière organique est forte (INERIS, 2006).

La toxicologie du **polyacrylamide** a été traitée précédemment dans la partie 3.2 (p. 29).

### 3.3.2. Métaux de base (Plomb, Zinc, Cuivre)

Le plomb, le zinc et le cuivre sont issus de sulfures, principalement la galène, la blende et la chalcopryrite souvent associée aux deux premières. D'autres éléments remarquables sont généralement liés à ces trois métaux primaires et constituent des sous-produits valorisables, tels que l'argent et quelques métaux spéciaux comme le cadmium, le germanium et l'indium (Béziat, 1995).

Ces minéraux (galène, blende, chalcopryrite) peuvent être concentrés, enrichis par flottation. Les données issues d'études de cas industriels présentées dans le tableau 5 illustrent la diversité des traitements et des combinaisons de réactifs mis en œuvre, la combinaison la plus appropriée à chaque minerai étant déterminée sur la base d'essais en fonction de la complexité de l'association des minéraux, degré d'oxydation, etc..

Le recours à la floculation n'est pas mentionné dans la bibliographie consultée. Néanmoins, les passages en épaisseurs lors du process et surtout la décantation en bassin des effluents liquides font penser que les industriels ont recours à des floculants, probablement de type polyacrylamide.

La majorité des informations présentées dans le tableau 5 sont issues de monographies des mines de Largentière, Les Malines, Les Farges, La Plagne (Morizot, 1978) et de Saint-Salvy (Morizot, 1978 ; Gistau, 1985). Les données relatives au cuivre sont tirées du manuel de produits chimiques pour l'industrie minière (Cyanamid, 1989) et de Blazy (2002).

	Flottation			Floculation
	collecteurs	agents modifiants	moussants	
<b>CUIVRE</b>	.Combinaison de collecteurs type dithiophosphates, xanthates ou collecteurs type huileux .Dithiophosphonate .Combinaison de mercaptobenzothiazole, dithiophosphate et xanthates (pour minerais légèrement oxydés) .Combinaison xanthate, ester formate xanthogène (récupération molybdénite)	.Chaux	.Polypropylène glycol .Ether de polypropylène glycol .Mélange d'alcools et huile d'hydrocarbure	. Traitement des effluents de laverie - floculation probable (polyacrylamide?)
<b>PLOMB</b>	.Amyxanthate de potasse (Largentière, Les Malines, Les Farges, La Plagne) .Ethylxanthate de potasse (Largentière, Les Malines) .Dialkyldithiophosphates (La Plagne)	.Sulfate de cuivre (St Salvy, Les Malines, Largentière) .Sulfate de zinc (Largentière, Les Malines) .Cyanure de sodium (Les Malines) .Sulphydrate de sodium (Largentière) .Sulfure de sodium (Les Farges, La Plagne) .Acide sulfurique (Les Farges)	.Alcool hexilique (Les Malines) .Métylisobutyl carbinol - MIBC (Largentière) .Huile de pin Dertol 9 (Les Farges, La Plagne)	.Largentière : décantation des effluents liquides - floculation probable (polyacrylamide?) .Les Malines : plusieurs passages en épaisseurs et décantation des effluents liquides floculation probable (polyacrylamide?) .Les Farges : plusieurs passages en épaisseurs et décantation des effluents liquides - floculation probable (polyacrylamide?) La Plagne : décantation des effluents liquides - floculation probable (polyacrylamide?)
<b>ZINC</b>	.Amyxanthate de potasse (St Salvy, Largentière, Les Malines) .Ethylxanthate de potasse (St Salvy, Largentière, Les Malines)	.Sulfate de cuivre (St Salvy, Les Malines, Largentière) .Sulfate de zinc (Largentière, Les Malines) .Cyanure de sodium (Les Malines) .Fluosilicate de soude (St Salvy)	.Alcool hexilique (St Salvy, Les Malines) .Métylisobutyl carbinol (Largentière)	.St Salvy : décantation des effluents liquides - floculation probable (polyacrylamide?) .Largentière : décantation des effluents liquides - floculation probable (polyacrylamide?) .Les Malines : plusieurs passages en épaisseurs et décantation des effluents liquides floculation probable (polyacrylamide?)

Tableau 5 : Exemples de réactifs chimiques utilisés lors de procédés d'enrichissement des minerais de Plomb, Zinc et Cuivre.

### • Toxicologie des réactifs

Certains de ces réactifs chimiques ont fait l'objet d'études toxicologiques par les principaux organismes référents en la matière (INRS, INERIS, ATDSR, ICSC).

La toxicologie des **xanthates** a été traitée précédemment dans la partie 3.3.1 (p. 30).

Certains composés du **dithiophosphate** font l'objet de fiches internationales de sécurité chimique (ICSC n° 0172, n° 0410, n° 0797, n° 1408, n° 0383, etc.). Ils sont classés de produits irritants à toxiques par contact ou ingestion suivant leur nature, mais d'une manière générale ces insecticides sont classés comme produits très toxiques pour les organismes aquatiques pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

Le **mercaptobenzothiazole** ne fait pas l'objet de fiches toxicologiques de l'INERIS ou de l'INRS. Une fiche internationale de sécurité chimique (ICSC) est cependant dédiée au 2-mercaptobenzothiazole qui est classé comme produit irritant pouvant entraîner une sensibilisation par contact avec la peau. Il est également classé comme produit très toxique pour les organismes aquatiques pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique (fiche ICSC n° 1183).

L'**ester formate xanthogène** est un ester d'acide aromatique (acide xanthique). Ce produit ne fait pas l'objet d'une fiche toxicologique INRS ou INERIS, cependant il est utile de signaler que de nombreux esters sont irritants pour la peau et les muqueuses car dissolvants de la couche lipidique de la peau (Lamartine, 1998). La plupart des esters sont biodégradables ; cependant, un rejet massif pourra être à l'origine d'une dégradation des organismes aquatiques (INRS, Dossier Esters).



La toxicologie du **sulfate de cuivre** a été traitée dans la partie 3.3.1 (p. 30).

Le **sulfate de zinc** est classé comme irritant pour les yeux et la peau. Il est également très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique (INRS, FT n° 75). Le zinc a tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et à s'adsorber sur la matière organique. Les principaux facteurs régissant la solubilité du zinc sont les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité. Un pH élevé, une teneur en matière organique forte favorise l'adsorption du zinc (INERIS, fiche toxicologique Zinc). À l'inverse, une augmentation de la salinité entraînera sa désorption. Le sulfate de zinc, forme soluble du zinc, est relativement mobile dans les sols. Néanmoins, il est rapidement converti dans les formes chimiques les moins actives (précipités minéraux et complexes organiques) (INERIS, fiche toxicologique Zinc).

La toxicologie du **cyanure de sodium** a été traitée dans la partie 3.3.1 (p. 30).

L'**acide sulfurique** est classé comme puissant corrosif capable de provoquer de graves brûlures (INRS, FT n° 30). La fiche internationale de sécurité chimique la définit comme nocive pour les organismes aquatiques (fiche ICSC n° 0362).

Le **fluosilicate de soude** ne fait pas l'objet de fiche toxicologique des organismes de référence.

D'après la fiche DEMETER de l'INRS (n° DEM 050), le **propylène glycol** ne provoque pas d'effets cancérigène, mutagène ou reprotoxique. Par contre, les **éthers de propylène glycol** sont des solvants organiques dont les caractéristiques toxicologiques communes en cas de d'exposition aiguë sont les atteintes neurologiques, maux de tête et vertiges pouvant aller jusqu'au coma. Certaines molécules sont classées reprotoxiques de catégorie 2 tel que le 1-Propylène Glycol 2-Méthyl Ether (INRS, Dossier Ether de Glycol). Les éthers de glycol ne sont apparemment pas classés comme toxiques pour l'environnement aquatique. Néanmoins, un rejet massif constituerait une atteinte à la faune et à la flore aquatique.

Les **hydrocarbures** sont des solvants pétroliers qui, de manière générale, sont des dépresseurs du système nerveux central. En fonction de leur nature, leur toxicité est multiple : nocifs par ingestion (atteinte des poumons), provoquant des somnolences et vertiges, irritants pour la peau, risque possible d'altération de la fertilité, risque d'effets néfastes pour l'enfant lors de la grossesse, voire effet cancérigène pour le benzène (hydrocarbure aromatique) notamment. De nombreux hydrocarbures sont également toxiques pour les organismes aquatiques et pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique. Par ailleurs, les solvants pétroliers sont tous des composés organiques volatils (COV) dont la vaporisation dans l'atmosphère contribue à la production d'ozone dans la troposphère par réaction photochimique. (INRS, Dossier Solvants pétroliers, Dossier Hydrocarbures aromatiques).

L'**alcool hexylique** ne fait pas l'objet de fiche toxicologique INRS ou INERIS. Il existe une fiche internationale de sécurité chimique qui le classe comme produit nocif en cas d'ingestion (fiche ICSC n° 0062)

Le **méthylisobutyl carbinol** (MIBC) n'est pas référencé dans les fiches toxicologiques de l'INRS et l'INERIS. La fiche internationale de sécurité chimique n° 0665 fait état d'un potentiel pouvoir irritant pour les yeux et la peau. Ce solvant fait l'objet de plusieurs études référencées dans la banque de données américaine HSDB (Hazardous Substances Data Bank) ; au niveau environnemental, la mobilité du MIBC dans le sol serait importante et peut donc présenter un danger pour les nappes souterraines. Ce réactif serait néanmoins fortement biodégradable dans le sol. Relâché dans l'eau, il ne serait pas adsorbé dans les sédiments ou bioaccumulé dans les organismes vivants mais plutôt volatilisé en majeure partie dans l'atmosphère.

La toxicologie du **polyacrylamide** a été traitée précédemment dans la partie 3.2 (p. 29). Autrefois, avant la mise sur le marché des molécules de synthèse type polyacrylamide, les solutions étaient déstabilisées par coagulation par addition d'ions trivalents (Al, Fe, ajoutés sous forme chlorures) ou d'ions divalents (Ca, Mg ajoutés sous forme de chaux).

### **3.3.3. Métaux d'alliage (Nickel, Tungstène, etc.)**

#### ***Nickel, Chrome et Cobalt***

Ces trois métaux aux propriétés physiques voisines sont souvent associés dans les mêmes contextes géologiques. La production en métropole est restée anecdotique, mais la production de nickel en Nouvelle Calédonie permet à la France de se placer dans les cinq leaders des producteurs mondiaux. En association avec le nickel, du chrome et du cobalt sont également produits sur ce territoire et sont exportés directement sous forme de ferronickel, ferrochrome ou sous formes de mattes et de concentrés pour être traités ensuite dans les usines métropolitaines par des procédés pyrométallurgiques et obtenir des métaux purifiés (Béziat, 1995).

Les traitements sur sites miniers sont essentiellement des procédés physiques d'enrichissement du minerai, par voie sèche ou humide. Les traitements d'enrichissement physiques par voie humide ont été développés particulièrement pour exploiter des gisements à faible teneur en nickel dans des conditions économiquement viables (ex : les laveries de Nepoui et Tiebaghi – voir site internet SLN le nickel). Le minerai est mis en pulpe par ajout d'eau, puis transporté en tuyau vers une unité proche de séparation solide-liquide. La bibliographie ne fait pas état du détail des procédés, mais il est probable dans un tel contexte que des étapes de floculation des eaux usées soient mise en œuvre. Si c'est le cas, les floculants pourraient être de type polyacrylamide (PAM), largement utilisés à cet effet. Une fois enrichi, le minerai est transporté vers une usine de traitement qui centralise généralement la production de plusieurs sites miniers. Des procédés pyrométallurgiques, ou plus récemment hydrométallurgiques (lixiviation à l'acide sulfurique sous pression – voir site internet Vale INCO), vont transformer et concentrer le métal en sa forme commercialisable (matte, ferronickel pour la filière pyrométallurgique ou oxydes en poudres pour la filière hydrométallurgique...).

#### **• Toxicologie des réactifs**

La toxicologie du **polyacrylamide** a été traitée dans la partie 3.2 (p. 29).

### **Tungstène**

L'enrichissement des minerais de tungstène se fait généralement par broyage étagé, suivi par des phases de lavage gravimétrique et grillage éventuellement complétées d'un tri électrostatique ou magnétique. Dans certains cas, l'introduction d'une phase de flottation permet un enrichissement en scheelite (principal minéral tungstifère avec la wolframite) et d'augmenter fortement le taux de récupération de tungstène (Pastor, 2000). C'était le cas par exemple à Salau (fermé en 1986) dont les réactifs de flottation sont présentés dans le tableau 6 (Tomas, 1985). Les rejets de laverie étaient ensuite épaissis et les stériles obtenus évacués du site et stockés sur un terril. La monographie ne le précise pas, mais on peut supposer que l'étape d'épaississage des eaux usées faisait appel à des flocculants, probablement de type polyacrylamide (PAM).

	Flottation			Flocculation
	collecteurs	agents modifiants	moussants	
<b>TUNGSTENE</b>	.Amylxanthate de potassium .Pamak (acide gras)	.Carbonate de sodium .Sulfate de cuivre .Silicate de sodium .Quebracho	.Méthyl isobutyl carbinol (MIBC)	.Non précisé (polyacrylamide?)

Tableau 6 : Exemples de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de tungstène.

#### • Toxicologie des réactifs

La bibliographie fait état de données relatives à la toxicité des réactifs chimiques utilisés lors de l'enrichissement du tungstène.

La toxicologie des **xanthates** a été traitée dans la partie 3.3.1 (p. 30).

Le **carbonate de sodium** est classé comme irritant pour les yeux (fiche ICSC n° 1135). Il ne fait l'objet d'aucune fiche toxicologique de l'INRS ou de l'INERIS et n'est normalement pas toxique pour l'environnement (composé voisin du carbonate de calcium très commun dans l'environnement mais qui est moins soluble et provoque l'entartrage).

La toxicologie du **sulfate de cuivre** a été traitée dans la partie 3.3.1 (p. 30).

Le **silicate de sodium** est classé comme produit corrosif pouvant provoquer des brûlures et irritant pour les voies respiratoires (fiche ICSC n° 0359). Il ne présente apparemment pas de dangers pour l'environnement.

Le **quebracho** est un arbre de la famille des apocynacées, originaire d'Amérique du sud dont on extrait les tanins. L'acide tannique est classé comme produit irritant par le Centers for Disease Control and Prévention américain.

Les toxicologies du **polyacrylamide** et du **méthyl isobutyl carbinol** ont été respectivement traitées dans les parties 3.2 (p. 29) et 3.3.2 (p. 34).

## ***Antimoine***

Aucune bibliographie n'a été trouvée sur les méthodes d'enrichissement sur site minier de l'antimoine en France et il est donc difficile de dire si les méthodes physico-chimiques concernées par cette étude ont été mise en œuvre. La grande majorité des mines françaises ayant fermé durant la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, il est peu probable de trouver des réactifs chimiques de synthèse dans les déchets de ces mines (Béziat, 1995). La mine de la Lucette par exemple, le plus important gisement français, a cessé son activité en 1934 (l'usine métallurgique rachetée en 2001 par « Produits chimiques de la Lucette » continue néanmoins son activité de transformation de l'antimoine).

### **• Toxicologie des réactifs**

Les données sur les réactifs utilisés dans les procédés d'enrichissement de l'antimoine n'étant pas disponibles, leur toxicité est ici sans objet. Cependant, dans le cadre de cette activité minière, il faut préciser que le principal danger reste peut-être le produit final lui-même. En effet, le trioxyde d'antimoine est classé comme produit nocif par ingestion et cancérigène de catégorie 3 (effet cancérigène suspecté mais preuves insuffisantes) (INRS, FT n° 198).

### **3.3.4. Petits métaux et éléments de terres rares**

#### ***Arsenic***

L'arsenic est un sous-produit, souvent pénalisant, de la production de cuivre, plomb, zinc, or ou argent (Béziat, 1995). Les réactifs chimiques inhérents aux procédés physico-chimiques utilisés pour son extraction sont donc ceux utilisés pour ces métaux principaux (cf. parties 3.3.1 et 3.3.2)

Sur le site de Salsigne, le grillage d'arsénopyrite a donné lieu au développement d'une filière arsenic à partir des sous-produits du site et de déchets arséniés importés. Cette activité a généré une importante dissémination/contamination locale en arsenic sous différentes formes. L'arsenic est classé comme produit toxique par inhalation et ingestion, cancérigène pour certains dérivés et de manière générale très toxique pour les organismes aquatiques et pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique (INRS - FT n° 192). Dans les sols, la mobilité de l'arsenic est liée à son degré d'oxydo-réduction : l'As III, forme arsénite, produite en milieu réducteur, est plus mobile que l'As V, forme arséniate produite en milieu oxydant en conditions d'aération normales (milieu oxydant) (INERIS – fiche toxicologique Arsenic)

#### ***Bismuth***

Sous-produit du traitement des métaux précieux et métaux de base, le seul site de production français était celui de Salsigne où le bismuth était extrait des minerais de cuivre, or, argent et arsenic (Béziat, 1995). Les réactifs chimiques liés à la production

de bismuth sont donc ceux identifiés pour ces productions principales (voir parties 3.3.1 et 3.3.2).

### ***Cadmium, germanium et indium***

Ces trois métaux sont des sous-produits de la métallurgie des minerais de zinc et parfois de cuivre et d'étain (indium) ou de charbon et lignite (germanium) (Béziat, 1995). Se reporter aux parties relatives aux métaux principaux pour connaître les réactifs chimiques liés à la production de ces métaux (parties 3.3.2, 3.5).

### ***Gallium***

Le Gallium est un sous-produit de la métallurgie de l'aluminium (bauxite) et du zinc (Béziat, 1995). Se reporter à la partie 3.3.2 traitant des minerais de zinc pour connaître les réactifs mis en jeu.

## **3.4. MINÉRAUX INDUSTRIELS**

### **3.4.1. Barytine, Fluorine**

Majoritairement exploitées pour elles-mêmes, ces deux substances peuvent être associées à des minerais métalliques et sont alors exploitées comme Co- ou sous-produit (exemple de la mine des Fargues où plomb, zinc et barytine ont été Co-exploités) (Moriot, 1978 ; Béniat, 1995). Les minerais de barytine et fluorine sont enrichis par flottation comme illustré dans le tableau 7 qui regroupe les réactifs chimiques utilisés dans les circuits de flottation des mines de Cadillac (Marcoux, 2004), des Fargues (Moriot, 1978), Font sante (Méchouis, 1985) et Oulette (Poncho, 1985).

	Flottation			Floculation
	Collecteurs	agents modifiants	moussants	
<b>BARYTINE</b>	.Sulfonate (Chaillac) .Alkyl sulfate (Les Farges) .Oléine (acide oléique) (Fontsante)	.Silicate de sodium (Chaillac, Les Farges) .Acide citrique (Chaillac) .Carbonate de sodium (Les Farges) .Soude caustique (Fontsante) .Amidon de maïs (Fontsante)	.Non précisé (Chaillac)	.Non précisé (polyacrylamide?)
<b>FLUORINE</b>	.Oléine (acide oléique) (Olette, Fontsante) .Mono alkyl phtalate (Fontsante)	.Soude caustique (Fontsante) .Amidon de maïs (Olette) .Silicates (Olette) .Acide alkène sulfonate polymérisé (Fontsante)		.Non précisé (polyacrylamide?)

*Tableau 7 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de Barytine et Fluorine.*

Il existe peu de données dans la bibliographie sur une éventuelle floculation des effluents de process. Néanmoins, les schémas de traitement de plus ou moins tous les sites d'extraction font mention d'une ou plusieurs étapes d'épaississement qui laissent supposer que des flocculant, probablement de type polyacrylamide, ont été utilisés.

### • Toxicologie des réactifs

Certains des réactifs utilisés lors de l'enrichissement de la barytine et la fluorine font l'objet de fiches toxicologiques.

Les phtalates sont des réactifs dont la toxicité est avérée ; six d'entre eux (DINP, DEHP, DBP, DIDP, DNOP, BBP<sup>1</sup>) sont toxiques et/ou reprotoxiques, présentant des risques possibles d'altération de la fertilité et des risques pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant (INRS - ED 5010). Les **monoesters de phtalate**, leurs métabolites, peuvent également présenter un risque toxique. C'est le cas du MEHP, MbuP, MBeP et MIPP. Bien que biodégradables, leur durée de vie peut être considérablement allongée du fait de leur caractère hydrophobes s'ils sont stockés dans les sédiments (INRS - ED 5010).

Ne disposant pas de précision quant à l'**alkyl sulfate** utilisé lors de la flottation de la barytine, il est difficile d'en déterminer l'éventuelle toxicité. Il faut néanmoins noter que certains alkyl sulfates sont toxiques, tels que le sulfate de diméthyle qui est classé comme produit très toxique par inhalation et toxique par ingestion, pouvant provoquer le cancer ainsi que des effets irréversibles (INRS, FT n° 78).

Les toxicologies des réactifs suivants ont été traitées dans les parties précédentes : **soude caustique** (cf. 3.3.1, p. 30), **silicate de sodium** et **carbonate de sodium** (cf. 3.3.3b, p. 37).

La toxicologie du **polyacrylamide** a été traitée dans le paragraphe 3.2 (p. 29). Comme expliqué dans ce dernier, avant la mise sur le marché des molécules de synthèse type polyacrylamide, les solutions étaient autrefois déstabilisées par coagulation par addition d'ions trivalents (Al, Fe, ajoutés sous forme chlorures) ou d'ions divalents (Ca, Mg ajoutés sous forme de chaux).

### 3.4.2. Matières premières des engrais et sel

#### **Phosphates**

La France a produit des phosphates jusque dans les années 1980, principalement sur les gisements de Hallencourt (60) et Nurlu (02). Peu d'informations disponibles sur les procédés utilisés dans cette industrie à l'époque ; une phase de flottation pourrait avoir été mise en œuvre pour séparer le phosphate de la craie avant calcination pour éliminer les matières organiques présentes (voir site internet du Vermandois). Si tel est le cas, le traitement des effluents humides pourraient avoir donné lieu à de la floculation (probablement de type polyacrylamide).

---

<sup>1</sup> Di-isononyl-phtalate (DINP) ; Di(2-ethylhexyl)-phtalate (DEHP), Phtalate de dibutyle (DBP), Di-iso-décyl-phtalate (DIDP), Di-n-octyl phtalate (DNOP), Butyl benzyl phtalate (BBP).

La flottation des phosphates est une technique courante utilisée notamment pour enrichir des phosphates à très basse teneur tels que certains phosphates marocains (voir site internet OCP) ou les phosphates de Floride (Blazy, 2000b). Les réactifs chimiques utilisés dans ce dernier cas sont détaillés à titre d'exemple dans le tableau 8.

	Flottation			Floculation
	collecteurs	agents modifiants	moussants	
<b>PHOSPHATES</b>	.Acide gras (flot. anionique) .Fuel (flot. anionique) .Amine (flot. cationique) .Kérosène (flot. cationique)	.Ammoniaque (pH) .Acide sulfurique		. Non précisé (Polyacrylamide?)

Tableau 8 : Réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des phosphates de Floride (Blazy, 2000b).

#### • Toxicologie des réactifs

Le **fuel** et le **kérosène** sont des hydrocarbures dont la toxicité a été traitée au chapitre 3.3.2 (p. 34). Celle du **polyacrylamide** a été traitée dans la partie 3.2 (p. 29).

Si les amines aromatiques sont ordinairement classées toxiques pour l'homme et les organismes aquatiques (ex. benzidine - ICSC n° 0224), les **amines** utilisées pour la flottation des phosphates sont généralement des **alkylamines** ou des **acétates d'amines quaternaires**. La toxicité de ces molécules varie suivant leur nature (corrosif, nocif, etc.) ; la triéthylamine par exemple est un réactif nocif par inhalation, ingestion et contact cutané provoquant de graves brûlures (INRS, FT 115). Ne disposant pas de précision quant à la nature exacte du réactif utilisé dans ce procédé, il est impossible de déterminer l'ampleur de sa toxicité.

L'**ammoniaque** est un produit corrosif provoquant des brûlures, très toxiques pour les organismes aquatiques (INRS, FT n° 16 ; ICSC n° 0215).

L'**acide sulfurique** est un corrosif provoquant de graves brûlures (INRS, FT n° 30). D'après la fiche internationale de sécurité chimique ICSC n° 0362, l'acide sulfurique est également nocif pour les organismes aquatiques.

#### **Potasse**

Une fois extraits, les minerais de potasse peuvent être enrichis par divers procédés physico-chimiques donnant lieu à l'utilisation de réactifs chimiques. Ainsi, la sylvinité concassée et broyée à sec issue des mines de Potasse d'Alsace est traitée soit par procédé thermique dissolution-cristallisation (site Marie-Louise), soit par flottation (site Amélie). Les réactifs utilisés sont présentés dans le tableau 9.

Informations issues de la monographie des Mines de potasse d'Alsace, principal gisement français (Streckdenfinger, 1990 ; Inconnu, 1989).

	Flottation			Floculation
	Collecteurs	agents modifiants	moussants	
POTASSE	.Amines grasses (acétate de stéarylamine)	.Fécule de pomme de terre	.Huile de pin	.Floculation des boues dans solution de KCL issues du procédé thermique d'extraction (réactif non précisé) .Épaississement des boues issus du procédé de flottation - floculation probable (réactif non précisé, polyacrylamide?)

Tableau 9 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de Potasse (mine des potasses d'Alsace - Mulhouse).

#### • Toxicologie des réactifs

Excepté pour le polyacrylamide et les amines dont les toxicités ont été traitées dans les chapitres 3.2 (p. 29) et 3.4.2a (p. 41), aucune fiche toxicologique INRS, INERIS ou ATSDR n'a été trouvée pour les autres réactifs.

### 3.4.3. Principaux produits pour charges

#### **Talc**

La production du talc est généralement le fruit d'un traitement à sec (opérations de tri des différentes qualités, criblages des diverses granulométries, etc.). Cependant, une phase de lavage et un traitement des eaux peuvent s'avérer indispensable en fonction du process mis en œuvre. C'est le cas à Luzenac (Ariège), un des plus importants gisements du monde, où la mise en place d'un triage optique a nécessité de laver le minerai, ce qui a généré une grande quantité de particules fines facilement valorisables par concentration via floculation (Cunin, 1985 ; Pelletier, 1989). Le floculant utilisé n'est pas précisé dans la bibliographie, cependant, étant donné l'usage, une forte probabilité existe pour qu'il s'agisse de floculant conventionnel type polyacrylamide.

#### • Toxicologie des réactifs

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

#### **Carbonates**

Les carbonates de calcium (calcaires, craies, marbres) et les carbonates doubles de magnésium et de calcium (dolomies) sont produits à de nombreuses fins industrielles (granulats, charges, sidérurgie, chimie, agriculture et agro-alimentaire). Certaines applications requièrent des caractéristiques particulières, comme par exemple les carbonates utilisés comme charge qui se doivent d'être de haute qualité et de granulométrie très fine (Beun, 2008 ; Béziat, 1995). Si la plupart du temps, les minéraux sont traités par voie sèche (broyage, micronisation...), l'eau est toutefois nécessaire sur les sites miniers pour des opérations de nettoyage des machines. Cette eau est ensuite épurée et recyclée sur site (voir site internet Imerys). On peut supposer que cette épuration passe par une étape de floculation des particules fines via l'utilisation d'un floculant type polyacrylamide (voir traitement des eaux usées dans les carrières - partie 3.2).



### • Toxicologie des réactifs

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

### **Mica**

En France, le mica est un sous-produit de la production de kaolin de Bretagne. Obtenu par flottation, les réactifs sont détaillés dans le tableau 10 ci-dessous (Perrotel, 1989).

	Flottation		
	Collecteurs	agents modifiants	moussants
<b>MICA</b>	.Acétate d'amine .Fuel		.Acétate d'amine .Fuel

Tableau 10 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais de micas (mine de Ploemeur).

### • Toxicologie des réactifs

Le **fuel** est un hydrocarbure dont la toxicité a été traitée au chapitre 3.3.2 (p. 34). Celles de l'**acétate d'amine** et du **polyacrylamide** ont été traitées respectivement dans les chapitres 3.4.2a (p. 41) et 3.2 (p. 29).

### 3.4.4. Principaux minéraux réfractaires et isolants

La magnésite, le graphite, l'amiante et la vermiculite ne faisant pas l'objet de cette étude pour les raisons données dans partie 3.1.2, seule l'andalousite est traitée ici.

### **Andalousite**

Un seul gisement d'andalousite est toujours exploité en France : le gisement de Glomel (22). En plus des traitements minéralurgiques usuellement mis en œuvre sur ce site (séparations gravimétrique, magnétique, densimétrique et électrostatique) (Bézar, 1985), la société DAMREC a développé à Glomel un procédé d'enrichissement par flottation de l'andalousite (Fontaine, 2008) ; en principe, l'enrichissement du concentré d'andalousite se fait par flottation inverse des micas via des sels d'ammonium. Le brevet DAMREC (1993) met au point une technique de flottation directe de l'andalousite par des alkylsulfonates (site internet freepatentonline.com). Le détail des produits utilisés est présenté dans le tableau 11.

La bibliographie ne fait pas référence explicitement à des étapes de floculation, cependant dans la mesure où une partie du process d'enrichissement de l'andalousite se fait par voie humide et qu'une des fosses du site de Glomel est en cours de remblaiement par des stériles humides de l'usine (Fontaine, 2008), on peut supposer que des floculants, probablement du type polyacrylamide, sont utilisés pour concentrer les boues d'effluents de process.

	Flottation			Floculation
	Collecteurs	agents modifiants	moussants	
ANDALOUSITE	.Alcoyl-sulfonate .Amyl-xanthate de potassium	.Acide sulfurique (pH)	.Polyglycol .Méthyl-isobutyl carbinol (MIBC)	.Non précisé (polyacrylamide?)

Tableau 11 : Exemple de réactifs chimiques utilisés pour l'enrichissement des minerais d'andalousite (mine de Glomel).

#### • Toxicologie des réactifs

Certains de ces réactifs font l'objet de fiches toxicologiques détaillées dans les chapitres précédents : le **polyacrylamide** (cf. partie 3.2, p. 29), les **xanthates** (cf. partie 3.3.1, p. 30), le **méthyl-isobutyl carbinol** (cf. partie 3.3.2, p. 34), l'**acide sulfurique** (cf. partie 3.4.2a, p. 41).

### 3.4.5. Matières premières de la céramique et du verre

#### **Feldspath et phonolite**

*A priori*, l'enrichissement des minerais de feldspath en France s'effectue par séparation magnétique et ne met pas en œuvre de traitement par flottation. Néanmoins, la flottation des feldspaths est réalisable : flottation directe par acétate d'amine en milieu acide fluorhydrique (méthode ancienne parfois problématique) ou par alkyls diamine oléate en milieu acide sulfurique (méthode recommandée) ou encore par flottation inverse des impuretés (micas, oxydes de fer, etc.) par mélange d'alkylsulfates et sels d'amines quaternaires (Cyanamid, 1989).

L'enrichissement des minerais feldspathiques passant par une phase d'attrition voire d'attrition acide, un traitement des fines particules issues du process est nécessaire. Une étape de floculation est alors mise en œuvre, probablement via l'utilisation de floculants type polyacrylamide.

#### • Toxicologie des réactifs

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

#### **Silice**

De la même manière que pour les feldspaths, l'information disponible ne permet pas de dire si la production de silice en France fait appel à un procédé d'enrichissement par flottation, mais la très grande majorité de la silice récupérée en France est réalisée uniquement par lavage. Si tel est le cas, l'épuration de la silice par flottation est un cas de flottation inverse : ce sont les impuretés de feldspath, de carbonates ou de micas qui sont flottés. Ce sont alors les réactifs correspondant à ces minéraux qui sont utilisés (voir ci-avant).

Le processus d'enrichissement par lavage met en œuvre plusieurs phases de débouillage, attrition et de cyclonage qui génère des eaux chargées en fines. Ces

effluents sont vraisemblablement traités par floculation dans des bassins de décantation (floculant probablement de type polyacrylamide ici également).

- **Toxicologie des réactifs**

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

### ***Kaolin***

Dans la mine de Ploemeur, les kaolins d'Arvor sont floculés avant épaissement et traitement (Daumas, 1985). La nature du floculant n'est pas précisée dans la bibliographie ; pour une séparation solide-liquide à ce stade du process, on peut supposer qu'il s'agit également de floculant conventionnel de type polyacrylamide. Depuis 1984, un circuit de flottation permet également de valoriser le mica (muscovite) contenu dans la fraction plus grossière qui n'était pas exploité jusque là (cf. mica, partie 3.3.3.c).

- **Toxicité des réactifs**

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

### ***Argiles (kaoliniques et à halloysite)***

L'enrichissement des minerais d'argile met en œuvre des procédés essentiellement physiques et thermiques : broyage-séchage, tri granulométrique voire calcination pour la production de chamottes (voir site internet AGS minéraux). L'exploitation des argiles peut éventuellement donner lieu à un traitement par floculation des eaux usées résultant du lavage des machines, etc. (cf. floculation des eaux usées par polyacrylamide - partie 3.2).

- **Toxicité des réactifs**

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

## **3.4.6. Minéraux absorbants et filtrants**

### ***Argiles absorbantes***

De la même manière que pour les argiles kaoliniques (voir 3.3.5.d), les procédés d'enrichissement sont essentiellement physiques. L'utilisation sur site d'eau (lavage des machines, etc.) peut potentiellement déboucher sur un traitement par floculation des eaux usées (cf. floculation des eaux usées par polyacrylamide - partie 3.2).

- **Toxicité des réactifs**

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

## **Diatomite**

Après extraction, les diatomites subissent des traitements qui varient suivant leurs compositions (présence d'impuretés type argiles, cendres volcaniques) et les applications auxquelles elles sont destinées (filtration, charge minérale, etc.). Ces traitements sont généralement des procédés physiques par voie sèche (séchage, broyage, criblage, calcination, etc.) (Négroni, 2008). De la même manière que pour les argiles, l'exploitation des diatomites peut donner lieu à un traitement par floculation des eaux usées (lavage des machines, etc.) (cf. floculation des eaux usées par polyacrylamide - partie 3.2).

- **Toxicité des réactifs**

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

### **3.4.7. Pigments naturels - Ogres**

Les minerais d'ogres abattus par bulldozers sont lavés afin d'être débarrassés des sables résiduels. Précédemment réalisé par lévigation, le lavage s'effectue aujourd'hui par passage dans un séparateur épaisseur (type cyclone) duquel l'eau ocrée s'évacue par surverse pour être dirigée vers des bassins de décantation alors que les sables tombent presque secs au centre de l'appareil (voir site internet Ogres de France). La décantation permet le dépôt des ogres au fond des bassins, tandis que l'eau est vidangée. Une fois secs, les pigments sont transportés en usine pour cuisson.

La littérature ne fait pas mention d'utilisation de floculant pour accélérer et améliorer la séparation solide-liquide lors de la décantation. Si utilisation il y a, il s'agit probablement là encore de floculants de type polyacrylamide.

- **Toxicité des réactifs**

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).

## **3.5. COMBUSTIBLES MINÉRAUX**

### **3.5.1. Charbon**

Les méthodes d'enrichissement du charbon sont essentiellement physiques. Néanmoins, une phase de lavage suivie éventuellement d'une phase de flottation est réalisée pour se débarrasser des sables et argiles présents et flotter les fines de charbon ; naturellement hydrophobe, le charbon flotte alors que les autres éléments précipitent au fond. Il faut parfois augmenter l'hydrophobicité par des adjuvants du type fuel-oil ou kérosène et amplifier les mousses par ajout de moussants de type méthyl isobutyl carbinol (MIBC) (Barbery, 1981 ; Blazy, 2000b). Les effluents liquides de ces process sont alors traités (cf. floculation des eaux usées par polyacrylamide - partie 3.2).

- **Toxicité des réactifs**

Le **fuel** et le **kérosène** sont des hydrocarbures dont la toxicité a été traitée au chapitre 3.3.2 (p. 34). Celle du **polyacrylamide** a été traitée dans la partie 3.2 (p. 29).

### **3.5.2. Lignite**

La bibliographie ne fait pas état de flottation dans le cadre de l'extraction du lignite. L'étape de lavage mentionnée dans la nomenclature d'activités française - Section Industries Extractives (NAF 2008 -INSEE) donne probablement lieu également à une phase de floculation des eaux usées par polyacrylamide.

- **Toxicité des réactifs**

Voir toxicité du **polyacrylamide** (partie 3.2, p. 29).



## 4. Conclusion

L'objectif de cette étude bibliographique, à l'usage de l'Inspection des Installations Classées menée par le BRGM pour le compte du MEEDDAT, était de fournir une aide à l'identification et à la définition de la dangerosité pour l'environnement et la santé humaine des réactifs chimiques associés aux quatre principaux procédés minéralurgiques physico-chimiques développés par l'industrie minérale et susceptibles d'être retrouvés dans les déchets de cette activité.

Après étude de la littérature accessible au public concernant les différents réactifs chimiques utilisés lors des procédés de flottation, floculation, amalgamation et cyanuration, il apparaît que les informations sur la nature spécifique des molécules et les quantités utilisées sur chaque site minier sont rares et que les exploitants ont peu communiqué sur le sujet. Seule une information générale issue d'articles scientifiques et techniques sur les différentes familles de molécules utilisables pour les quatre procédés est largement disponible.

De fait, sans précisions quant aux molécules réellement utilisées sur un site donné et la variété des réactifs chimiques utilisables étant large, le nombre de combinaisons d'utilisation possible reste très élevé. En effet, le choix des réactifs et la dose d'utilisation sont adaptés à chaque situation particulière en fonction des résultats de l'étude minéralogique du minerai à traiter (composition minéralogique, textures et type d'association des minéraux présents, maille de libération des minéraux à concentrer, etc.)

Par ailleurs, tous les réactifs utilisés ne se retrouvent pas dans les déchets solides issus du process (ou éventuellement sous forme de traces), car, suivant leur rôle dans le procédé, certains sont liés avec le produit fini et sont évacués du site, d'autres à l'inverse sont liés avec la gangue stérile et stockés avec les déchets, d'autres encore sont libres dans la phase aqueuse et se dégradent dans les bassins de décantation. Néanmoins, la possibilité d'une pollution ponctuelle liée à un mauvais stockage des containers de réactifs est toujours envisageable.

Les éléments de toxicologie associés aux réactifs chimiques (sources INRS, INERIS, ATSDR...) montrent que de nombreux produits utilisés sont toxiques pour l'homme et/ou pour l'environnement. Cependant, selon leur nature et leurs conditions physico-chimiques de stockage (pH, teneur en matière organique, etc.), ils seront plus ou moins bio-disponibles ; certains sont relativement mobiles dans le sol et peuvent migrer vers les nappes, alors que d'autres présentent un potentiel d'accumulation dans les horizons de surface. Le caractère biodégradable est également plus ou moins marqué selon les réactifs sachant que les éléments constitutifs de certaines substances (tels que les ions métalliques) sont persistants et présentent un risque de bioaccumulation néfaste à long terme pour la santé humaine et l'environnement.

Ainsi, selon les sites abordés, ce document peut servir de base à l'enquête préalable nécessaire à l'évaluation de la dangerosité potentielle pour l'environnement et la santé humaine des stériles abandonnés. Elle pourra orienter les études et les analyses complémentaires nécessaires à la classification des déchets issus de l'extraction de matières et minerais utiles selon une gradation allant de l'inerte à dangereux.



## 5. Bibliographie

**ADEME** (1999) – Sites pollués, tout ce qui brille n'est pas or. La Lettre ADEME. N° 60 Septembre 1999.

**ATSDR** - Toxicological profiles - <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

**Audoli H.** (1985) – Le traitement des minerais de barytine de Chaillac. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 224-226.

**Barbery G.** (1981) – Flottation, mécanismes et réactifs. *Techniques de l'Ingénieur*, [A 5 350], Août 1981.

**Beun S.** (2008) – Gîtologie, extraction et utilisation des carbonates comme minéral industriel – Journée technique co-organisée par la Société de l'Industrie Minérale et le Comité Français de Géologie de l'Ingénieur et de l'Environnement, Février 2008, Paris.

**Béziat P., Bornuat M.** (1995) – Carte minière de la France Métropolitaine, situation 1993-1994, Notice explicative. Editions BRGM, ISBN 2-7159-0814-8.

**Béziard D.** (1985) – Le traitement des schistes à andalousite de Glomel. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 248-250.

**Bianchetti J., Thouvenin M., Gagny C.** (1985) – L'exploitation du granite vosgien. Industrie minérales – *Mines et carrières*. Novembre 1985, p. 641-643.

**Blazy P., Jdid E-A.** (2006a) – Métallurgie de l'or – Procédés. *Techniques de l'Ingénieur*, [M 2 401], Juin 2006.

**Blazy P., Jdid E-A.** (2006b) – Métallurgie de l'or – Appareillages. Cas industriels. Coûts. *Techniques de l'Ingénieur*, [M 2 402], Juin 2006.

**Blazy P., Jdid E-A.** (2006c) – Métallurgie de l'argent. *Techniques de l'Ingénieur*, [M 2 396], décembre 2006.

**Blazy P., Jdid E-A.** (2002) – Cuivre : ressources, procédés et produits. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Matériaux métalliques [M 2 240], mars 2002.

**Blazy P., Jdid E-A.** (2000a) – Flottation, mécanismes et réactifs. *Techniques de l'Ingénieur* – traité Génie des procédés, [J3 350]. Juin 2000.

**Blazy P., Jdid E-A.** (2000b) – Flottation, Aspects pratiques. *Techniques de l'Ingénieur* – traité Génie des procédés, [J3 360]. Septembre 2000.

**Blazy P.** (1970) – La valorisation des minerais. Presses Universitaires de France, 415 p.

**Blondeau J.** (2004) – Minerais et fondants. *Techniques de l'Ingénieur*, [M7 040]. Mars 2004.

**Caufield M.J., Qiao G.C., Solomon D.H.** (2002) – Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. *Chem. Rev.*, 102, p. 3067-3083.

**Chartier R., Lansiait M.** (2004) – Document d'orientation sur les risques sanitaires liés aux carrières. BRGM/RP-53246-FR, juillet 2004, 94 p.

**CNRS** (2009) – Classification européenne réglementaire des produits chimiques cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. [http://www.prc.cnrs-gif.fr/kitSC/z-outils/en\\_telechargement/cmr30.xls](http://www.prc.cnrs-gif.fr/kitSC/z-outils/en_telechargement/cmr30.xls).

**Crozier R.D.** (1993) – Non-metallic mineral flotation, reagent technology. *Industrial Minerals*, February 1990, p. 55 – 65.

**Crozier R.D.** (1984) – Plant reagent – part 1: changing patterns in the supply of flotation reagents. *Mining magazine*, September 1984, p. 202-213.

**Cunin P.** (1985) – Le traitement des minerais à talcs de Luzenac. *Industrie minérale – les techniques*, Mai 1985, p. 254-256.

**Cury J-P.** (1985) – Le traitement des minerais bauxitiques à Gardanne. *Industrie minérale – les techniques*, Mai 1985, p. 237-240.

**Cyanamid Company** (1989) – Manuel de produits chimiques pour l'industrie minière. Edition revue, *Notes de Minéralurgie* n° 26, 194 p.

**Daumas G.** (1985) – Le traitement des kaolins d'Arvor. *Industrie minérale – les techniques*, Mai 1985, p. 251 – 253.

**Dorey R., Van Zyl D., Kiel J.** (1988) - Overview of heap leaching technology. In introduction to evaluation, design and operation of precious metal heap leaching projects. Ed. Van Zyl, Hutchinson, Kiel, Soc. Of AIME, Littleton, Colorado, p. 137-151.

**Duchamp C., Polgaire J-L.** (1985) – Le traitement des minerais d'uranium de Jouac. *Industrie minérales – les techniques*, Mai 1985, p. 219-223.

**EUROPEAN CHEMICALS BUREAU** (2002) – European Union Risk Assessment report – Acrylamide. Luxembourg : European commission. 208 p.

**Fontaine L., Lallier L.** (2008) – L'andalousite de Glomel. Journée technique co-organisée par la Société de l'Industrie Minérale et le Comité Français de Géologie de l'Ingénieur et de l'Environnement, Février 2008, Paris.

**Gaboriau H., Le Berre P.** (2000) – Synthèse technico-économique sur l'optimisation du recyclage des eaux de procédé dans les carrières de granulats. Rapport BRGM/RP-50025-FR.

**Gistau H., Milhau A., Berengier Y.** (1985) – Le traitement des minerais de zinc de Saint-Salvy. *Industrie minérale - les techniques*, Mai 1985, p. 203-206.

**Goullé J.P., Labat L., Nisse C, Lhermitte M.** (2005) - Toxicologie industrielle, détection et surveillance. *Techniques de l'Ingénieur*, [P3 229], Juin 2005.

**Guiot J-C.** (1985) – Moyens et objectifs de la direction de la technologie d'Aluminium Pechiney. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 193-194.

**Hardy-Hémery O.** (2005) - Eternit et l'amiante, 1922-2000 : Aux sources du profit, une industrie du risque. Centre d'études et de recherches sur les savoirs, les techniques les économies et les sociétés - Presses Univ. Septentrion, 272 p.

**ICSC** - Fiches Internationales de Sécurité Chimique : <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/french.html>.

**Inconnu** (1989) – Mines de potasse d'Alsace. Industries minérales - *Mines et carrières*, Novembre 1989, p. 52-54.

**INERIS** - fiches toxicologiques :

[http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id\\_heading\\_object=3](http://www.ineris.fr/index.php?module=cms&action=getContent&id_heading_object=3).

**INRS** – Fiches toxicologiques (FT) : [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).

**INRS** - Dossiers web : [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html).

**INRS** - Le point sur les connaissances..., ED 5010. [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01\\_catalog\\_view\\_view/5E25240823F6B8E1C1256CD9005069B2/\\$FILE/ed5010.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/5E25240823F6B8E1C1256CD9005069B2/$FILE/ed5010.pdf).

**INRS** - Fiche DEMETER n° 050 : <http://www.inrs.fr/demeter/DEM%20050.pdf>

**King D.J., Noss R.R.** (1989) – Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer. *Reviews on Environmental health*. Vol. 8, p. 3-16.

**Lamartine R., Scharff J-P.** (1998) – Estérification. *Techniques de l'Ingénieur*, Traité Génie des procédés, [J5 800], Septembre 1998.

**Marcoux E., Barthélémy F.** (2004) – La barytine du système hydrothermal fluo-barytique et ferrière de Chaillac. Excursion du 20<sup>ème</sup> Colloque de Géologie Africaine, BRGM, Orléans France, 2-7 Juin 2004.

**Méhois M., Tarbouriech R.** (1985) – Le traitement des minerais de spath fluor de Fontsaute. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 230-232.

**Michel P., Jouin J-P.** (1985a) – Le traitement des minerais d'uranium à Bessines. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 207-210.

**Michel P., Martin L.** (1985b) – Le traitement des minerais d'uranium à l'Ecarpière, *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 211-214.

**Michel P., Vanhelleputte R.** (1985c) – Le traitement des minerais d'uranium à Lodève. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 215-218.

**Morizot G.** (1978) – Les ateliers de flottation de minerais plombo-zincifères en France. Étude réalisée par le Ministère de l'Industrie, le BRGM et le Service Géologique National.

**Négroni J-M., David H.** (2008) – Les diatomites du Massif central, des gisements aux applications – Journée technique co-organisée par la Société de l'Industrie Minérale et le Comité Français de Géologie de l'Ingénieur et de l'Environnement, Février 2008, Paris.

**Pastor H.** (2000) – Métallurgie et recyclage du tungstène. Procédés – *Techniques de l'Ingénieur*, traité matériaux métalliques, [M 2 378-1]. Décembre 2000.

**Pelletier M.** (1989) – Valorisation des fines à Talc de Luzenac. *Industrie minérale* – Mines et carrières, Avril 1989, p 63-66.

**Perrotel V.** (1989) – Micas aux kaolins d'Arvor, valorisation de déchets kaoliniers. *Industrie minérale* – Mines et carrières, Avril 1989, p. 61- 62.

**Ponchon P., Gilbert J.** (1985) – Le traitement des minerais de spath fluor d'Olette. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 227-229.

**Richard J-L.** (1985) – Le traitement des minerais d'or de Salsigne. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 241-242.

**Rizet L., Charpentier P-E.** (2000) – Métallurgie extractive, hydrométallurgie. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Matériaux métalliques, [M 2 235]. Septembre 2000.

**Smith M.** (1988) – Reagent usage in mineral processing. *Mining magazine*, June 1988, p. 472-481.

**Streckdenfinger M., Steininger J-M.** (1990) – Les mines de potasse d'Alsace. *Industrie minérale* – Mines et carrières, Juin 1990, p. 26-31.

**Tomas H.** (1985) – Le traitement des minerais de tungstène à Salau. *Industrie minérale* – les techniques, Mai 1985, p. 243-247.

**Touzé S.** (2007) – Note : Appui aux administrations- Floculants à base de polyacrylamide et industrie minérale. EPI/SSP-JPL-2007/101.

**Zhongxi S., W. Forsling** (1997) - The degradation kinetics of ethyl-xanthate as a function of pH in aqueous solution. *Minerals engineering*, Vol 10, n° 4, p. 389-400.

#### Sites Internet

AGS minéraux : <http://www.ags-mineraux.com/scopi/Group/AGS/ags-mineraux.nsf/pagesref/ADMN-743FXB?OpenDocument&Lang=fr>

Amiante : [http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu\\_ind/bilans/mines97/chapitre\\_1.htm#extraction](http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/mines97/chapitre_1.htm#extraction)

Centers for Disease Control and Prévention : <http://www.cdc.gov>

Freepatentonline : <http://www.freepatentsonline.com/EP0323323B1.html>

Hazardous Substances Data Bank : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>

Imerys : <http://www.imerys.com/scopi/group/imeryscom/imeryscom.nsf/pagesref/SCMM-6ZFPBC?Opendocument&lang=fr&searchtext=nettoyage>

OCP : <http://www.ocpgroup.ma/jsp/metiers/khouribga.jsp>

Ocres de France : <http://www.ocres-de-france.com/fabrication-usine-ocre-12-fr.html>

SLN le Nickel : <http://www.sln.nc/>

Solvay : <http://www.solvay.fr/selbresse/ensavoirplus/0,,64407-1-0,00.htm>

ValeINCO : <http://www.valeinco.nc/pages/propos.htm>

Vermandois : <http://a.gouge.free.fr/bohain%20photos/souvenirs/phosphates.htm>



## **Annexe 1**

### **Carte minière de la France métropolitaine (Béziat, 1995) – planche hors texte**



**Centre scientifique et technique**  
**Service environnement industriel et procédés innovants**  
3, avenue Claude-Guillemin  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34