

Une trilogie minière sans égale :

Arsenic, Mercure, Cyanure

Philippe MARION

Professeur Émérite de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie

15 01 2021

Introduction

Je ne sais comment Alain Bashung et son parolier Jean Fauque ont su, en 2002, conjuguer deux de ces substances dans la chanson "Faites monter", mais ils devaient être bien informés... Je vous en livre ci-dessous quelques lignes (les premières) :

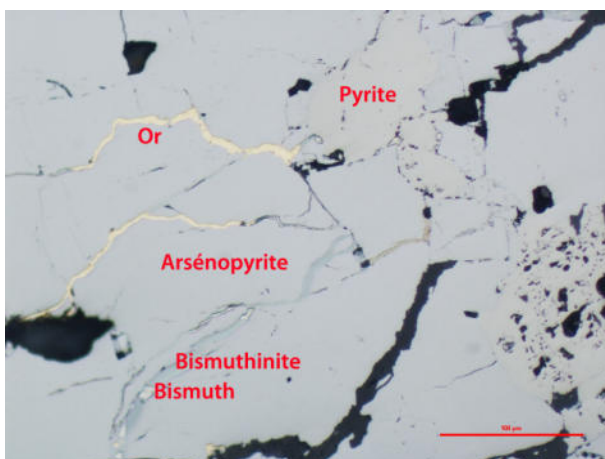
*"Dans ma cornue / J'y ai versé / Six gouttes de ciguë /
Un peu d'espoir / Ça d'épaisseur / Et j'ai touillé /
Du fond de ma boutique / Monte un cantique /
Un hymne à l'amour aurifère / Ébullition, réaction /
Faites monter l'arsenic / Faites monter le mercure /
Faites monter l'aventure / Au-dessus de la ceinture /
Et les pépites / Jetez-les aux ordures... "*

Toujours est-il que nos deux auteurs ont su associer à l'arsenic et au mercure (mais aussi à la ciguë!) un métal bien connu de tous : l'or! Je serai ainsi, moi aussi, amené dans mon propos à lier les trois poisons à l'or puisqu'ils sont souvent convoqués ensemble dans les processus d'extraction du métal précieux.

Les lignes qui suivent vont tenter d'apporter un peu de lumière sur les associations de ces substances, sachant que c'est mon expérience de géologue souvent au service de l'industrie qui me guidera dans ce court texte.

Dans la nature

L'arsenic, le mercure et l'or existent dans la nature en tant qu'éléments "natifs". Ils sont reconnus et utilisés depuis des siècles et même des millénaires pour l'or.



Microscopie d'un minéral riche de Salsigne

Ils existent aussi sous la forme de composés minéraux : pour les plus connus, il s'agit du réalgar As_4S_4 , de l'orpiment As_2S_3 et de l'arsénopyrite $FeAsS$ pour l'arsenic, du cinabre HgS pour le mercure, de l'électrum Au-Ag et des tellurures pour l'or, où il est lié à l'argent. Ces trois éléments sont parfois associés dans leurs gisements, ce qui n'est pas sans poser des problèmes aux mineurs d'or.

Bien que le cyanure soit extrait depuis l'antiquité à partir de plantes, la présence de cyanure dans des végétaux n'a été confirmée que vers 1800, grâce aux travaux préalables du chimiste Macquer puis de Scheele en 1783, qui a mis en évidence le gaz HCN et sa dilution aqueuse. Gay-Lussac a enfin établi sa formule chimique en 1815. Il est à noter que ces chimistes parlaient du "Bleu de Prusse" : c'est la couleur bleue de ce composé qui donna son nom au cyanure.

Depuis, on sait que la source du cyanure dans les plantes porteuses (laurier-cerise, amandes amères, manioc, noyaux de pêche...) est liée à la présence de glucosides cyanogènes ou cyanhydrines. On apprend aussi que certaines bactéries étaient capables d'en synthétiser. On suspecte aussi HCN, présent dans l'atmosphère primitive, d'être une des molécules prébiotiques.

L'arsenic, lui aussi, a la fâcheuse idée de s'insérer dans les processus biologiques. Et même le mercure, élément lourd s'il en est, peut être métabolisé et parcourir ainsi les chaînes alimentaires.

Dans l'histoire humaine et l'industrie

Il est aisé de s'apercevoir qu'arsenic, mercure et cyanure ont eu et ont encore une vie de substances utiles, ceci venant compenser leur mauvaise réputation de poisons. Malheureusement, l'industrie de guerre a aussi, on le sait, usé de ces substances, comme pour le tristement connu Zyklon B par exemple.

Je ne vais pas dresser la liste des utilisations ici, afin de me concentrer sur leur présence dans le monde minier et métallurgique.

Arsenic et or

Si tous les gisements d'or ne sont pas associés "géochimiquement" à l'arsenic, la connivence géochimique de

ces deux éléments est bien une réalité. Il a été prouvé que le rôle majeur de l'arsenic dans les fluides hydrothermaux est d'entraîner la formation de gîtes minéraux enrichis en or. Pour éviter d'avoir à se débarrasser de l'arsenic lors du traitement d'un minerai d'or, la meilleure chose qui pourrait arriver à nos deux compagnons serait qu'ils se soient séparés naturellement lors de l'altération de la surface terrestre. C'est ainsi que les orpailleurs n'ont pas à se préoccuper de l'arsenic, ce qui n'est pas le cas de bien des grandes mines d'or.

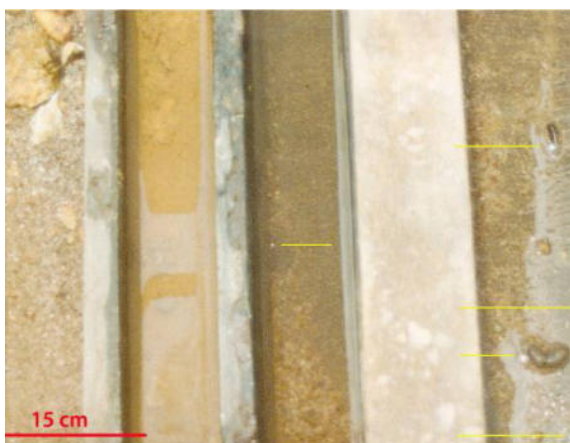


Mine d'or et d'arsenic de Salsigne, après sa fermeture

Or et mercure

Les orpailleurs d'aujourd'hui utilisent encore largement le mercure afin d'extraire l'or de sa gangue. L'or natif, au contact avec le mercure et en présence d'eau, forme un "amalgame" qui comporte les composés $AuHg_2$, Au_2Hg et Au_3Hg mais aussi de l'or dissout dans le mercure liquide.

L'or est récupéré par traitement thermique où le mercure s'évapore. D'où deux dangers : perte de mercure liquide lors de la mise en contact avec le minerai, puis perte de vapeurs de mercure très toxiques. Le mercure liquide peut s'oxyder et se méthyler dans un milieu sédimentaire réducteur et passer ensuite dans la chaîne alimentaire. Ainsi, les personnes qui se livrent à ces activités extractives sont-elles gravement exposées, alors qu'elles échappent à l'arsenic!



Affluent de la rivière Nam Phao, Laos : Rejets de concentration par amalgamation du minerai d'or : remarquez les petites billes de mercure métal, signalées par un trait jaune

Or et cyanure

HCN, synthétisé aujourd'hui pour l'industrie par réaction entre le méthane et l'ammoniac est très soluble dans des solutions alcalines. C'est, sous sa forme dissoute (ion CN^-), un fantastique "complexant" pour pratiquement tous les métaux qui, en la seule présence de ce réactif et d'oxygène de l'air, se dissolvent, y compris les plus "inaltérables" comme l'or. C'est ce qui a conduit à l'adoption de la cyanuration en remplacement de l'amalgamation, au moins dans les grandes installations industrielles. Ce procédé a été, dès lors, pratiqué sur toute la planète avec succès tant que le minerai n'était pas qualifié de "réfractaire", c'est à dire que l'or contenu était "accessible" par le réactif moyennant un broyage pas trop poussé. Les résidus d'extraction de l'or contiennent alors pratiquement l'ensemble des minéraux initiaux, sauf l'or, auxquels viennent s'ajouter le cyanure et ses composés réactionnels, principalement avec le fer et le soufre. A moins qu'un procédé de destruction de la molécule CN ne soit prévu dans le diagramme opératoire.

Or, cyanure et arsenic

Dans le cas où le minerai d'or est "réfractaire", alors, les choses se gâtent. C'est ce qui se produit souvent lorsque les deux acolytes sulfurés de l'or, l'arsénopyrite $FeAsS$ et la pyrite FeS_2 sont présents. Il faut alors penser à détruire ces phases minérales porteuses de l'or afin de le rendre accessible au cyanure. Ceci est fait par traitement oxydant thermique, chimique ou biologique. Les résidus finaux, non valorisables, contiennent du fer, du sulfate, de l'arsenic et souvent du cyanure et ses composés. La mine d'or de Salsigne dans l'Aude, fût, à ses heures de gloire, la première mine d'or d'Europe et le premier producteur mondial d'arsenic. Elle est aujourd'hui fermée. Arsenic et cyanure y sont des défis environnementaux encore à relever, malgré les réhabilitations effectuées.



Résidu de traitement par cyanuration d'une mine d'or à arsenopyrite-pyrite. Le résidu montre des traces bleu-vert, liées au cyanure précipité sous la forme de Bleu de Prusse

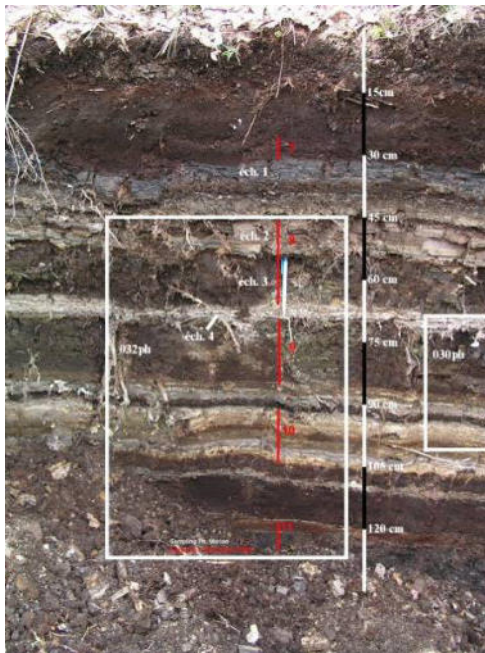
Or, arsenic, mercure et cyanure

Lorsqu'un minerai d'or "réfractaire", riche en arsenic, a été traité par amalgamation puis par grillage suivi de cyanuration, que peut-on retrouver dans les résidus? Du mercure, des minéraux de la roche d'origine, des oxydes de fer, de l'arsenic, des suies arsenicales et du cyanure. Lorsque j'ai ainsi travaillé sur les résidus de la mine d'or du Châtelet, j'ai eu la "bonne" surprise de visualiser, au microscope électronique à balayage, des billes rondes de quelques microns qui avaient la fâcheuse idée de disparaître au bout de quelques secondes d'observation. Prouvé par l'analyse élémentaire, du mercure était bien présent et se volatilisait dans le vide poussé de la chambre d'analyse ! Comment était-il arrivé dans des résidus où il n'était pas censé rester ? Probablement une migration au sein des tas de résidus...

Or, cyanure et mercure

Le minerai idéal pour la cyanuration serait un minerai contenant de fines particules d'or natif, libre mais pas trop grossier afin de limiter le temps de réaction. Dans ce cas, lorsque une entreprise décide de "reprenre" des résidus d'orpaillage contenant encore de l'or fin, la cyanuration est la méthode la plus simple. Et alors, devinez quel cocktail final est produit ? De l'or, bien sûr, mais aussi des résidus contenant... du cyanure ET du mercure!

Charbon, gaz, cyanure et arsenic



Pompey: bassin de stockage de boues d'épuration de fumées de haut-fourneaux "Blast Furnace Sludges", riches en Mn, Fe, Ca mais aussi Pb, Zn, Cyanures

Une meilleure connaissance des méthodes analytiques du cyanure et de son devenir dans l'environnement

minier et post-mine m'était apparue comme nécessaire. Avec Marie-Claude Rouillier, une chimiste aujourd'hui décédée, nous avons engagé la suite de l'aventure commencée avec les minerais d'or et leur traitement. En effet, le cyanure est présent dans d'autres résidus industriels que ceux de la métallurgie extractive de l'or.

La molécule HCN est susceptible de se former par réaction entre carbone et azote. C'est le cas de la fabrication de coke métallurgique mais aussi lors de la pyrolyse du charbon pour produire le gaz de ville dans les "usines à gaz", aujourd'hui mises en arrêt définitif pour laisser la place au gaz naturel. C'est le cas aussi lors de la sidérurgie en haut-fourneau, par réaction entre le coke et l'azote, et lors de l'électrolyse en bain fondu pour la production d'aluminium.

Dans le cas de la production de gaz de ville, il était nécessaire d'épurer le produit commercial, afin d'éviter d'y laisser certains composés toxiques contenus dans le gaz brut, dont H₂S et HCN. A ces fins et à l'aide de "matières épurantes", on arrivait à capter ces deux gaz et à les transformer en Bleu de Prusse et soufre. Les matières épurantes usagées étaient souvent valorisées. On en faisait des dérivés cyanurés, des colorants (pour l'encre d'écolier de notre enfance, les bleus de travail, les premiers "blue jeans" et les graviers pour les allées de jardin !), ou on les stockait.



*Acierie de Neuves-Maisons
(Matières épurantes usagées de l'ancienne cokerie)*

On les retrouve aujourd'hui sur les sites des usines à gaz et aussi des anciennes cokeries (qui livraient parfois aussi du gaz de ville aux réseaux de distribution), accompagnées par des goudrons riches en HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), autres produits de la pyrolyse.

Lorsqu'un terril se met à s'échauffer puis "brûler", il se produit des réactions exothermiques dues à l'oxydation de sulfures contenus dans le charbon. Pyrolyse, distillations subtiles, pour parfois voir apparaître, à la surface du terril des condensats dont l'arsenic est des éléments constitutifs...



Soufre et sulfures d'arsenic, développées sur fragments soudés de terril ayant subi une auto-combustion. St Etienne. Collection ENSG

Pour conclure

Au cours de ce bref exposé, nous avons côtoyé des substances connues comme des poisons depuis presque l'aube de l'humanité. Générés au sein des procédés industriels, ils restent des sources de préoccupation pour de nombreuses communautés ou collectivités. Le traitement des résidus, leur stabilisation et/ou leur confinement, la dépollution des aquifères sont préconisés et effectués en fonction des priorités territoriales et des règles de calcul de risque alea/enjeu.

La grande complexité des substances exploitées, mais aussi l'enchaînement des procédés de traitement, rendent la tâche ardue. Il m'apparaît ainsi que la formation de jeunes ingénieurs doit absolument tenir compte de ces impératifs environnementaux et sociétaux, en développant les interactions entre composantes de notre établissement, allant des sciences de la terre et de la vie à la sociologie et au droit, en passant par la chimie et les sciences physiques.

Et pour la petite histoire :

- en 1998, lors d'un passage d'un docteur de la médecine du travail au laboratoire, à la question "quelles substances dangereuses manipulez-vous ? ", j'ai répondu "arsenic et cyanure". Le médecin m'a regardé, a souri et, très visiblement, a cru que je racontais des blagues. Je n'ai pas eu d'autres nouvelles ensuite. Aurais-je dû ajouter "mercure" ?

- peu de temps après, une des chimistes du laboratoire finit sa cigarette non loin du détecteur à HCN : la sirène se déclenche. Comment expliquer aux collègues, pour les calmer, que dans la cigarette une pyrolyse était en cours ?

Pour en savoir un peu plus

<https://www.societechimiquedefrance.fr/Arsenic.html>

Rouveyrol P. Les minerais métalliques mondiaux contenant de l'arsenic. Etude réalisée par le BRGM pour la société Peñarroya. 69-SGL-183-GIT. 07-1969

Kusebauch C. et al. Coupled partitioning of Au and As into pyrite controls formation of giant Au deposits. Science Advances research article, Vol. 5, no. 5, 05-2019. DOI: 10.1126/sciadv.aav5891

<https://www.societechimiquedefrance.fr/Mercure.html>

<https://www.societechimiquedefrance.fr/Cyanure-d-hydrogene-et-cyanures.html>

Flahaut M. Le cyanure dans l'histoire et intoxications actuelles. Diplôme d'état de Docteur en Médecine, Université de Bordeaux 2. 29-10-2015

Photos

Mise à part celle prise au Laos (stagiaire ENSG), photographies prises par l'auteur du présent texte