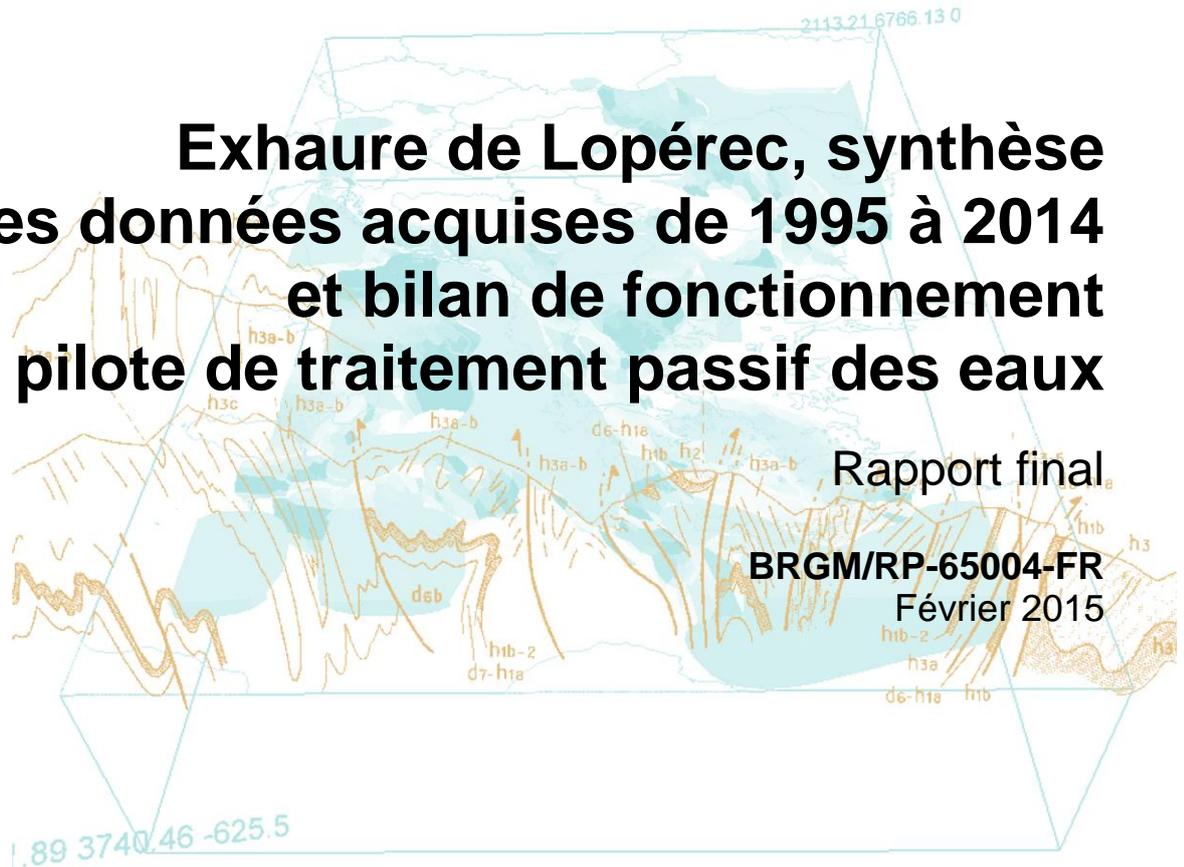


Document public



Exhaure de Lopérec, synthèse des données acquises de 1995 à 2014 et bilan de fonctionnement du pilote de traitement passif des eaux



Rapport final

BRGM/RP-65004-FR

Février 2015



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Exhaure de Lopérec, synthèse des données acquises de 1995 à 2014 et bilan de fonctionnement du pilote de traitement passif des eaux

Rapport final

BRGM/RP-65004-FR
Février 2015

A.G. Guezennec, J. Jacob, S. Touzé et C. Michel

Vérificateur :

Nom : Stéphane Vaxelaire

Date : 10/08/2015

Signature :

Approbateur :

Nom : d' Hugues

Date : 21/8/2015

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Mots clés : Arsenic, Fer, Manganèse, Lopérec, Exhaure, Bioréacteurs, Traitement.

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

Guezennec A.G., Jacob J., Touzé S. et Michel C. (2015) - Exhaure de Lopérec, synthèse des données acquises de 1995 à 2014 et bilan de fonctionnement du pilote de traitement passif des eaux. Rapport final. Rapport BRGM/RP-65004-FR. 39 p. ,23 ill., 4 tab.

Synthèse

L'étude présentée dans ce rapport a été réalisée dans le cadre du projet de recherche interne MINEAUTAURE (2014-2016). Une partie de ce projet vise à étudier les drainages neutres contaminés riches en fer. Le site de Lopérec, présentant ces caractéristiques a été choisi comme cas d'étude.

Les écoulements d'eau à travers la galerie de recherche minière creusée en 1991 à Lopérec (Finistère) ont généré un exhaure minier. Cet exhaure contient de l'arsenic (entre 100 et 1 000 µg/L) sous forme As(III) et As(V), du fer (entre 2 et 20 mg/L) sous forme Fe(II) et du manganèse (entre 500 et 2 000 µg/L) sous forme Mn(II). L'arrêté préfectoral (13 octobre 2010) impose une série de travaux dont l'installation d'un système de traitement permettant d'atteindre des concentrations maximales en arsenic, fer et manganèse avant rejet dans le milieu naturel de respectivement 100 µg/L, 3 mg/L et 1 mg/L.

Depuis une quinzaine d'années, le BRGM étudie le potentiel de traitement de procédés biologiques passifs pour l'oxydation et la co-précipitation de l'arsenic appliqués à ce type de drainage. Ces opérations de recherche ont permis au BRGM d'acquérir une expérience et une reconnaissance scientifique sur le développement de tels procédés. Cependant de nombreuses interrogations restent sur la maîtrise et la compréhension des processus à l'échelle du site minier, ces lacunes freinent l'optimisation du procédé. Ce rapport synthétise et analyse les retours d'expérience des différentes études réalisées sur le site :

- projet de recherche collaboratif ANR COBIAS (2011) ;
- projet de recherche interne BRGM (2001-2002) ;
- BRGM SA.

L'étude présentée ici synthétise les données acquises entre 1995 à 2014 sur la résurgence et fait le bilan d'un pilote de traitement passif de la résurgence.

Le traitement des données de suivi sur les teneurs en Fe et As de 1995 à 2014 ont permis les observations suivantes :

- il existe une corrélation entre le débit d'exhaure et les niveaux piézométriques, quand le niveau de nappe ↗ le débit ↗ et inversement ;
- les teneurs en Fe et As ont fortement diminué de 1995 à 2001, elles semblent être stables depuis 2001 ;
- il existe une corrélation entre les niveaux piézométriques et la teneur et débit en As. La montée du niveau conduit à deux phénomènes simultanés :
 - une augmentation du débit d'eau qui entraîne une diminution des concentrations en As par effet de dilution,
 - une augmentation de la masse d'eau qui entraîne une augmentation de la lixiviation donc une augmentation du débit d'arsenic ;
- et à une augmentation du lessivage des minerais ;
- il existe une corrélation entre le niveau de nappe et le rapport des concentrations As(III) et As(V). Lorsque la nappe est à un niveau bas, l'As est majoritairement sous forme As(III) alors que pour un niveau haut l'As(V) est majoritaire ;

- le rapport Fe/As change en 2004. Ce changement est attribué au rebouchage de la galerie qui a entraîné une modification des conditions redox au sein de la galerie. Le rapport change également très ponctuellement fin 2011 (période de 38 jours), ce changement est attribué à une augmentation très brusque du niveau de nappe.

Le principe du pilote de traitement proposé pour la résurgence de Lopérec est basé sur un procédé passif à base de lit de pouzzolane colonisé par les bactéries présentes sur le site de Lopérec. Il s'agit d'un traitement en deux étapes : oxydation biologique de As(III) et Mn(II) par les bactéries naturellement présentes sur le site et adsorption de As(V) sur les hydroxydes de fer et les oxydes de manganèse et/ou co-précipitation de Fe(III) et As(V). Le dispositif est constitué de 4 bacs dont deux sont remplis de pouzzolane. Il a pour objectifs de faire des essais de traitement sur quelques m³/h. Les résultats sur le pilote démontrent l'efficacité du procédé notamment pour le traitement de l'arsenic et du fer. Avec une surveillance régulière et un temps de séjour adapté (~60 min), on obtient un abattement du fer et de l'arsenic de l'ordre de 80 %. Les concentrations en arsenic et en fer dans l'effluent en sortie du pilote sont inférieures aux limites de rejet dans le milieu naturel (respectivement 100 µg/L pour l'arsenic et 3 mg/L pour le fer). En ce qui concerne le manganèse, l'abattement obtenu est beaucoup plus faible mais il permet néanmoins d'atteindre les objectifs fixés par l'arrêté préfectoral, à savoir une concentration en manganèse dans l'effluent après traitement inférieure à 1 000 µg/L.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Contexte	11
3. Suivi des caractéristiques physico-chimiques de l'exhaure	13
3.1. SUIVI DES TENEURS EN ARSENIC ET EN FER	13
3.1.1. Suivi mensualisé sur la période 1995-2014.....	13
3.1.2. Suivi journalier sur la période 2011-2012.....	14
3.2. CONDITIONS HYDRIQUES ET TENEUR EN ARSENIC	15
3.2.1. Suivi mensualisé sur la période 2004-2014.....	16
3.2.2. Suivi journalier sur la période 2011-2012.....	17
3.3. CONDITIONS HYDRIQUES ET DÉBIT D'EXHAURE	18
3.4. DÉBIT D'ARSENIC TOTAL.....	19
3.5. SPÉCIATION DE L'ARSENIC.....	20
3.5.1. Suivi ponctuel sur la période 2006-2008	20
3.5.2. Suivi journalier sur la période 2011-2012.....	20
3.6. RÉSUMÉ DES DIFFÉRENTES OBSERVATIONS.....	21
3.7. BILAN DU PROJET DE RECHERCHE INTERNE 2001-2002.....	22
4. Étude pilote <i>in situ</i> du traitement biologique de la résurgence de Lopérec	23
4.1. PRINCIPE DE TRAITEMENT	23
4.2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	23
4.2.1. Dispositif pilote.....	23
4.2.2. Fonctionnement sur site.....	25
4.2.3. Suivi analytique.....	25
4.3. RÉSULTATS.....	26
5. Synthèse des travaux réalisés en microbiologie 2012-2013	29
5.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES	29
5.2. ÉTUDES RÉALISÉES SUR LES EAUX.....	29
5.2.1. Estimation de la biomasse	29
5.2.2. Étude de la biodiversité bactérienne sur le site et au sein du pilote.....	30
5.3. ÉTUDE DU BIOFILM SUR LA POUZZOLANE.....	31

5.4. CINÉTIQUE D'OXYDATION DE L'ARSENIC ET DU MANGANÈSE	34
5.4.1. Matériel et méthode	34
5.4.2. Résultats.....	34
5.5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES.....	36
6. Conclusions	37
7. Bibliographie.....	39

Liste des illustrations

Figure 1 : Teneurs en Fe et As de l'exhaure, moyennes mensuelles (1995-2014)	13
Figure 2 : Rapport Fe/As dans l'exhaure, moyennes mensuelles (1995-2014).....	14
Figure 3 : Teneurs en As et Fe de l'exhaure, données journalières (2011-2012)	14
Figure 4 : Rapport Fe/As dans l'exhaure, données journalières (2011-2012)	15
Figure 5 : Teneurs en As et pluviométrie à Quimper, moyennes mensuelles (2004-2014)	16
Figure 6 : Teneurs en As et niveau piézométrique à Saint-Ségal, moyennes mensuelles (2004-2009).....	16
Figure 7 : Teneurs en As et pluviométrie à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012)	17
Figure 8 : Teneurs en As et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012)	17
Figure 9 : Débit de l'exhaure et pluviométrie à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012).....	18
Figure 10 : Débit de l'exhaure et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012).....	18
Figure 11 : Débit d'As, débit d'exhaure cote GNF à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012) ..	19
Figure 12 : Teneurs en As(III) et As(V) dans l'exhaure et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données ponctuelles (2006-2008)	20
Figure 13 : Teneurs en As(III) et As(V) dans l'exhaure et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012)	21
Figure 14 : Schéma de principe du traitement de la résurgence de Lopérec	23
Figure 15 : Schéma du dispositif pilote de Lopérec	24
Figure 16 : Photos du bassin P1 vide et du pilote chargé en pouzzolane	24
Figure 17 : Évolution de la concentration en arsenic en entrée et en sortie de pilote	26
Figure 18 : Évolution de la concentration en fer en entrée et en sortie de pilote.....	27
Figure 19 : Évolution de la concentration en manganèse en entrée et en sortie de pilote	27
Figure 20 : Profils SSCP permettant de voir l'évolution de la biodiversité bactérienne tout au long du procédé passif mis en place sur Lopérec.	31
Figure 21 : Suivi de la concentration en Mn(II) en fonction du temps, expérimentation en batch	35
Figure 22 : Suivi de la concentration en As(III) en fonction du temps, expérimentation en batch	35
Figure 23 : Profils SSCP des populations microbiennes de la pouzzolane et de la phase liquide en fin de cinétique	36

Liste des tableaux

Tableau 1 : Concentration moyenne en arsenic, fer et manganèse et valeurs caractéristiques de l'abattement entre l'entrée et la sortie de P1	28
Tableau 2 : Comptage bactérien et coloration Live/Dead sur les échantillons d'eau prélevés sur le site de Lopérec le 2 août 2012.....	29
Tableau 3 : Comptage sur cellule de Thoma en fonction de différents protocole de décrochage du biofilm.....	32
Tableau 4 : Caractérisation de la biomass (comptage et live&dead) en fonction de différents protocoles de décrochage du biofilm	33

1. Introduction

L'étude présentée dans ce rapport a été réalisée dans le cadre du projet de recherche interne MINEATAURE. Ce projet propose de lever différents verrous scientifiques et techniques relatifs au traitement des eaux de mines, afin de permettre au BRGM de prendre de l'avance dans ce domaine par incrémentation pour la consolidation de sa maîtrise du traitement des eaux de mines non acides contenant de l'arsenic et du manganèse (levée des verrous scientifiques liés à la stabilisation de l'efficacité des bio-filtres aérobies).

La présente étude vise les drainages neutres contaminés riches en fer. Les opérations de recherche menées sur le site de Lopérec ont permis au BRGM d'acquérir depuis dix ans une expérience et une reconnaissance scientifiques sur le développement de procédés biologiques passifs pour l'oxydation et la co-précipitation l'arsenic dans ce type de drainage, cependant la maîtrise et la compréhension des processus à l'échelle du site minier nécessitent de déployer plus avant les efforts de recherche et d'optimisation de ce procédé. L'approche proposée repose essentiellement sur l'analyse des retours d'expérience. Ce rapport est donc une synthèse des différents travaux qui ont été réalisés sur le site de Lopérec. Ces travaux regroupent des données provenant de :

- projet de recherche collaboratif ANR COBIAS (2011) ;
- projet de recherche interne BRGM (2001-2002) ;
- BRGM SA.

2. Contexte

La galerie de Lopérec (Finistère) est une galerie d'exploration pour la recherche de minerai d'or, elle a été creusée en 1991. Cette prospection n'a pas abouti à l'exploitation du gisement et le site a dû être réhabilité. À la fin des travaux de réhabilitation, la galerie a été ennoyée (arrêt des pompes en mars 1994) et l'exhaure a été canalisé pour permettre le libre écoulement des eaux à travers le bouchon qui obture la galerie. En 2004, des travaux ont dû être menés en surface sur le bouchon qui présentait de multiples fuites. En novembre 2010, l'entrée de la descenderie a été rouverte pour refaire en totalité le bouchon et la canalisation.

Cet exhaure contient de l'arsenic (entre 100 et 1 000 µg/L) sous forme As(III) et As(V), du fer (entre 2 et 20 mg/L) sous forme Fe(II) et du manganèse (entre 500 et 2 000 µg/L) sous forme Mn(II). L'arrêté préfectoral (13 octobre 2010), impose une série de travaux dont l'installation d'un système de traitement permettant d'atteindre dans les eaux de la résurgence des objectifs de qualité précis : les concentrations maximales en arsenic, fer et manganèse avant rejet dans le milieu naturel sont respectivement fixées à 100 µg/L, 3 mg/L et 1 mg/L.

Si différentes voies d'élimination de l'arsenic sont possibles, la valence sous laquelle l'arsenic se trouve aura une très grande importance sur les rendements d'élimination. La forme la mieux éliminée est l'arsenic (V) pour la plupart des traitements physico-chimiques utilisés (Welté, 2002) : coprécipitation par les sels de fer, coprécipitation par les sels d'aluminium, coprécipitation lors des traitements de décarbonatation à la chaux, osmose inverse, adsorption sur colonnes d'alumine activée ou de matériaux à base d'hydroxydes de fer. La littérature met nettement en relief l'influence de l'étape d'oxydation de l'As(III) en As(V) sur l'efficacité de la plupart des traitements. Or, l'oxydation par l'oxygène de l'air de l'As(III) est très lente. L'oxydation de l'arsenic (III) est tout à fait possible par voie chimique (chlore, bioxyde de chlore, chlorure ferrique, permanganate de potassium, ozone), mais la catalyse biologique peut permettre l'économie des réactifs d'oxydation chimique.

Lorsque l'arsenic est sous forme As(V), il peut être éliminé efficacement par co-précipitation ou adsorption. Lorsque l'eau à traiter contient déjà du fer en quantité suffisante, comme c'est le cas à Lopérec, une combinaison de réactions chimiques et biologiques permet d'éliminer entièrement l'arsenic par co-précipitation sans ajout de réactif. D'après Dixit et Hering (2003), le nombre de sites de fixation de l'As sur les hydroxydes de fer n'est pas supérieur à 0,3 moles de site par mole de Fe. Le rapport Fe/As doit être supérieur à 3,3 pour une rétention efficace de l'arsenic par le solide. Ce type de traitement peut être mis en œuvre de façon passive en utilisant des biofiltres. Les bactéries sont fixées sur un support présentant une surface spécifique élevée, tel que la pouzzolane, et de granulométrie grossière afin de limiter les phénomènes de colmatage.

Le manganèse, quant à lui, peut être éliminé des eaux par oxydation du Mn(II) en Mn(IV) qui précipite sous forme d'oxyde MnO₂. L'oxydation du manganèse, de manière chimique ou biologique, est plus difficile que l'oxydation du Fe(II) et de l'As(III). L'oxydation abiotique du manganèse par l'oxygène est très lente lorsque le pH est inférieur à 9 (Stumm et Morgan, 1996). L'oxydation biologique du manganèse peut être réalisée par certaines bactéries, par exemple des micro-organismes appartenant au genre *Leptothrix* (Emerson et Giorse, 1992). Ainsi, le traitement biologique efficace d'une eau de mine contenant 10 mg.l⁻¹ de Mn(II) par un consortium de micro-organismes, à pH 6, a récemment été décrit par Mariner *et al.* (2008). L'As(V) peut être adsorbé sur les oxydes de manganèse, bien que ces derniers soient un peu moins performants que les hydroxydes de fer (Katsoyiannis et Zouboulis, 2006).

Différentes études menées sur le site de Lopérec ont permis de mettre en évidence la présence de bactéries As(III)-oxydantes et Fe(II)-oxydantes dans la résurgence et dans les sédiments du site (Battaglia *et al.*, 2002). Suite à cette découverte, des essais en laboratoire et sur site ont été entrepris afin de démontrer, à l'échelle d'un bioréacteur de 2 L, la faisabilité technique d'un procédé de traitement passif pour l'élimination de l'arsenic et du fer de l'exhaure de Lopérec (Battaglia *et al.*, 2006). Le dispositif proposé utilise les bactéries présentes naturellement dans l'eau et les sédiments du site, à la température de l'exhaure, sans ajout de réactif. Les bactéries sont fixées sur un support de pouzzolane. Un dispositif d'oxygénation permettant d'atteindre une concentration en O₂ dissous égale à 2 mg/L s'est avéré suffisant pour assurer l'oxydation du fer et de l'arsenic présents dans l'exhaure. Les essais réalisés au laboratoire avec une eau contaminée synthétique ont montré qu'un temps de séjour de 30 mn permet d'oxyder totalement l'As(III) et le Fe(II), même si un temps de résidence d'une heure garantit la stabilité du procédé. Les expérimentations réalisées sur site ont confirmé la validité des résultats obtenus au laboratoire. Un bioréacteur contenant de la pouzzolane fraîche a été colonisé par les bactéries présentes dans la résurgence, dont l'activité s'est avérée efficace au bout de 15 jours. L'As(V) se fixe sur les hydroxydes de fer formés au cours du traitement et la concentration résiduelle en As total est nettement inférieure à 100 µg/L.

Sur la base de ces résultats expérimentaux, un pilote de traitement a été construit par BRGM SA sur site afin d'étudier les paramètres de fonctionnement du procédé (temps de séjour optimal, colmatage de la pouzzolane, durée de vie du procédé...) et l'influence des paramètres saisonniers sur l'efficacité du traitement (variation du débit, de la concentration en arsenic). Ce pilote reproduit, au plan des caractéristiques principales, le fonctionnement des colonnes utilisées dans les études qui ont servi à valider le procédé. Ce rapport présente une partie des résultats obtenus lors de l'étude-pilote *in situ* lancée en 2011. Lors de cette étude, un suivi poussé des caractéristiques physico-chimiques de la résurgence a été mené.

3. Suivi des caractéristiques physico-chimiques de l'exhaure

L'exhaure de Lopérec a été suivi de 1995 à 2011 dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux et de projets de recherche, les sources des données exploitées dans ce chapitre sont :

- 1995-2014 : surveillance de la qualité des eaux (teneurs Fe et As, données mensuelles ou semestrielles) assurée par BRGM/BRGM SA ;
- 2001-2002 : projet de recherche interne (données fournies par H. Pauwels) ;
- 2011-2012 : projet BRGM SA de suivi du pilote.

3.1. SUIVI DES TENEURS EN ARSENIC ET EN FER

3.1.1. Suivi mensualisé sur la période 1995-2014

La synthèse des données de suivi des concentrations As et Fe permet, en premier lieu, de faire un état de l'évolution des teneurs sur toute la période (Figure 1). Afin de simplifier la lecture de la figure, les données ont été mensualisées (moyennées) quand nous possédions plus d'une donnée pour un même mois.

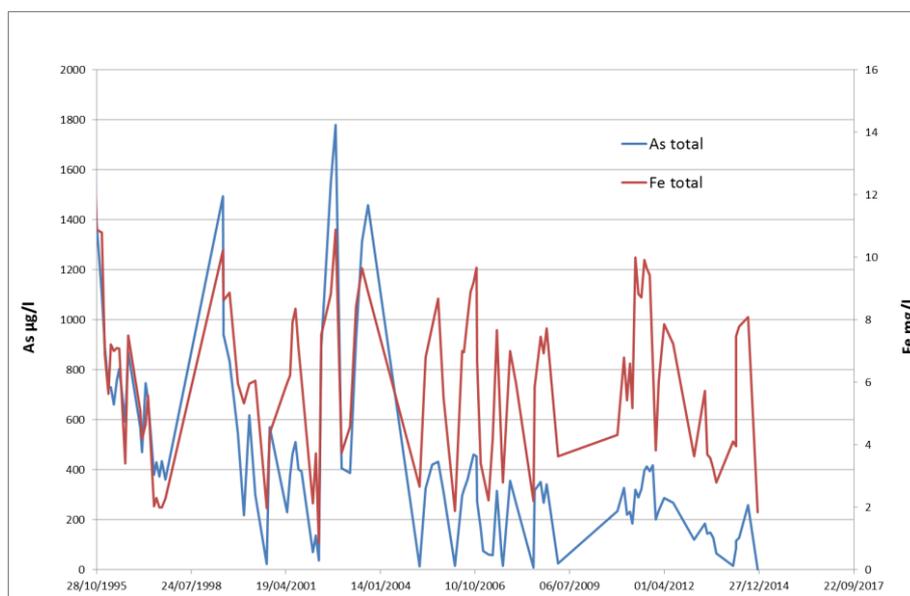


Figure 1 : Teneurs en Fe et As de l'exhaure, moyennes mensuelles (1995-2014).

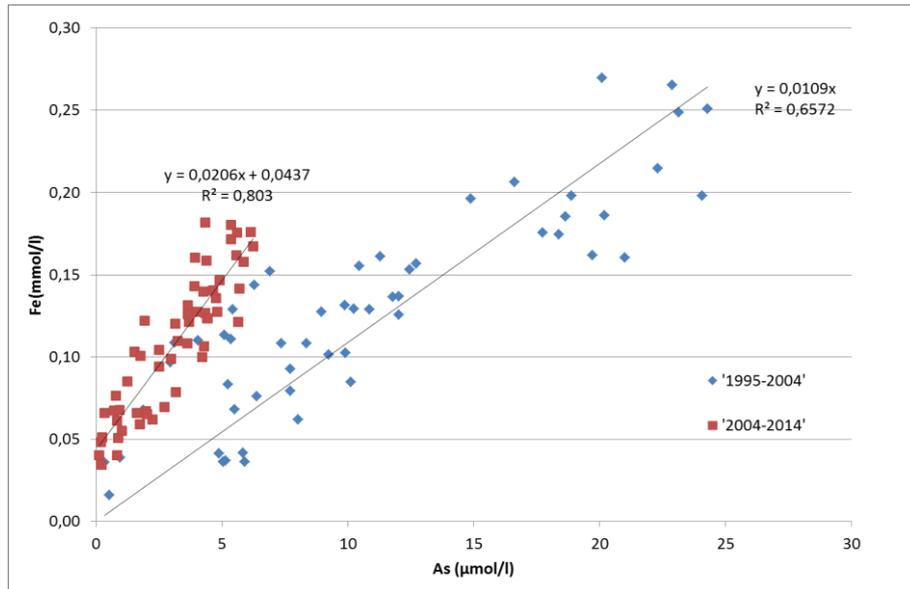


Figure 2 : Rapport Fe/As dans l'exhaure, moyennes mensuelles (1995-2014).

Les deux figures permettent de voir que les teneurs en Fe et As ont fortement diminué de 1995 à 2001, elles semblent être stables depuis 2001. Ces teneurs en Fe et l'As sont corrélées, cette corrélation change de proportion autour de 2004. Par contre ils existent de très fortes variations des teneurs et les oscillations ne semblent pas cycliques.

Le changement de la nature de la corrélation entre les teneurs en Fe et As est confirmé par l'observation du rapport Fe/As (Figure 2). Le changement de rapport se situe en 2004 et est attribué au rebouchage de la galerie. Le rebouchage a dû entraîner une modification des conditions redox au sein de la galerie, ce qui a modifié les équilibres géochimiques et donc le rapport Fe/As. Les travaux de 2011 n'ont pas apporté de changement visible dans le rapport Fe/As.

3.1.2. Suivi journalier sur la période 2011-2012

Les données exploitées dans ce chapitre sont des données journalières. Elles ont été acquises lors du suivi du pilote et réalisées par BRGM SA. Les données présentées sont les teneurs de As et Fe au cours du temps et le rapport Fe/As.

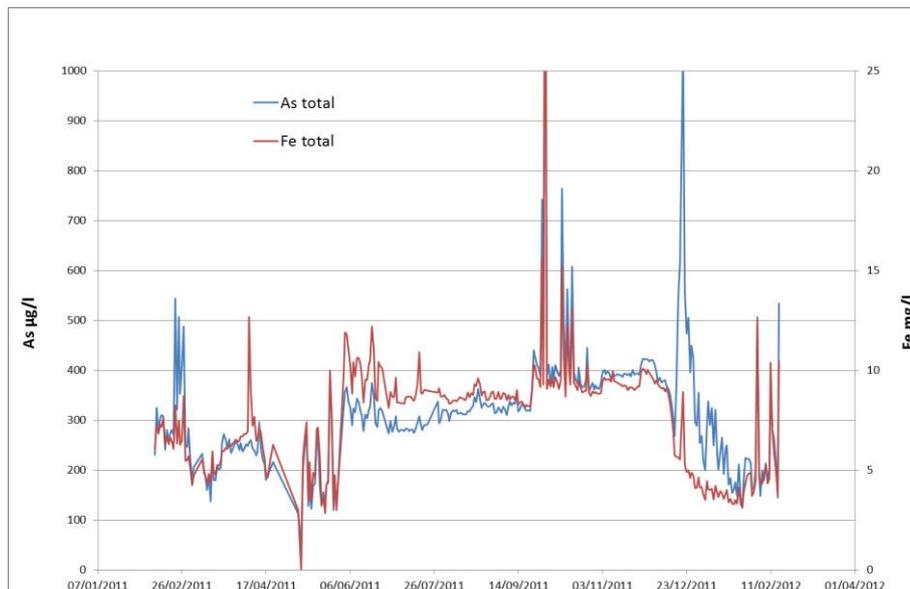


Figure 3 : Teneurs en As et Fe de l'exhaure, données journalières (2011-2012).

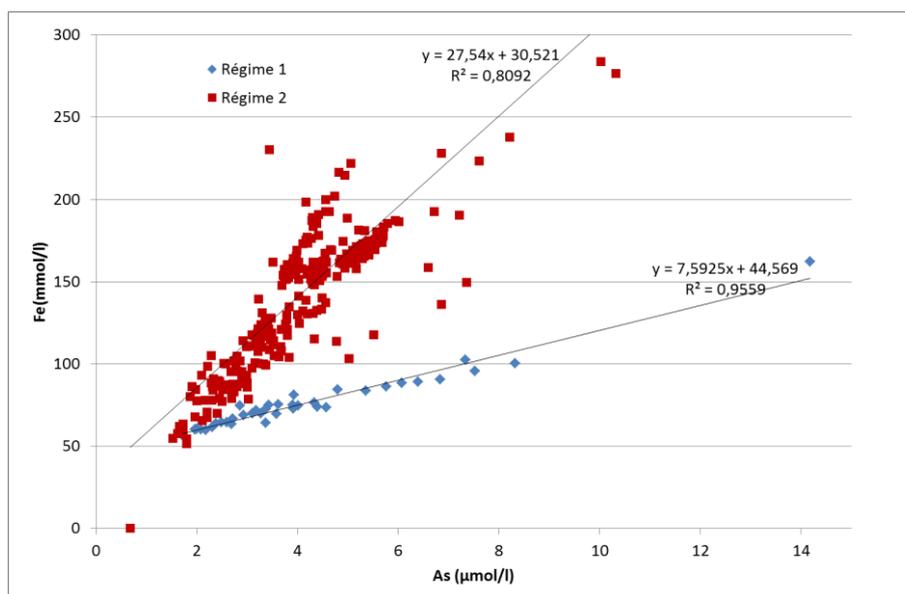


Figure 4 : Rapport Fe/As dans l'exhaure, données journalières (2011-2012).

Ce focus montre que les observations faites à l'échelle mensuelle sur la corrélation entre les teneurs en As et en Fe se confirment à l'échelle journalière. Les teneurs moyennes en As et Fe sur la période sont respectivement autour de 300 µg/L et 7,5 mg/L. En dehors de points extrêmes, les teneurs en As oscillent entre 120 et 500 µg/l avec 75 % des teneurs inférieures à 370 µg/L. Pour le fer, les teneurs oscillent entre 3 et 12 mg/L avec 75 % des teneurs inférieures à 9 mg/L. Aucune tendance à la baisse ou à la hausse et aucune cyclicité sont observées. Par contre ces variations laissent entendre l'influence de facteurs extérieurs comme les précipitations, les périodes de basse eaux et hautes eaux, etc.

Pour le rapport Fe/As, un changement très ponctuel du rapport est observé à l'échelle journalière alors qu'il ne l'était pas à l'échelle mensuelle. Le régime 1 contient peu de points et s'étale de la période du 18/12/2011 au 25/01/2012, soit 38 jours alors que la période observée en compte 450 jours. Ce changement traduit une différence de lixiviation entre le fer et l'arsenic au sein de la galerie. Cette différence peut s'expliquer par des conditions géochimiques différentes (changement de redox, présence de compétiteurs, etc.). La cause la plus probable de ces changements est un événement extérieur comme de fortes précipitations.

3.2. CONDITIONS HYDRIQUES ET TENEUR EN ARSENIC

Les observations précédentes ont montré qu'il y avait eu un changement dans la chimie de l'exhaure à partir de 2004. Pour la suite de ce chapitre, les données sont donc étudiées de 2004 à 2014. Ces observations ont également montré que les variations de teneurs en arsenic et le rapport Fe/As pouvaient être reliées aux conditions hydriques. Ces conditions peuvent être étudiées à travers deux facteurs, les précipitations et le niveau de nappe.

Les données météorologiques ont été prises au niveau de la station météorologique de Quimper ou celle de Saint-Ségal. Les données de niveau piézométrique ont été prises à Saint-Ségal, au piézomètre de Kargadalen (ref ADES : 03103X0047/PZ). Ce sont les points documentés les plus proches du site de Lopérec.

3.2.1. Suivi mensualisé sur la période 2004-2014

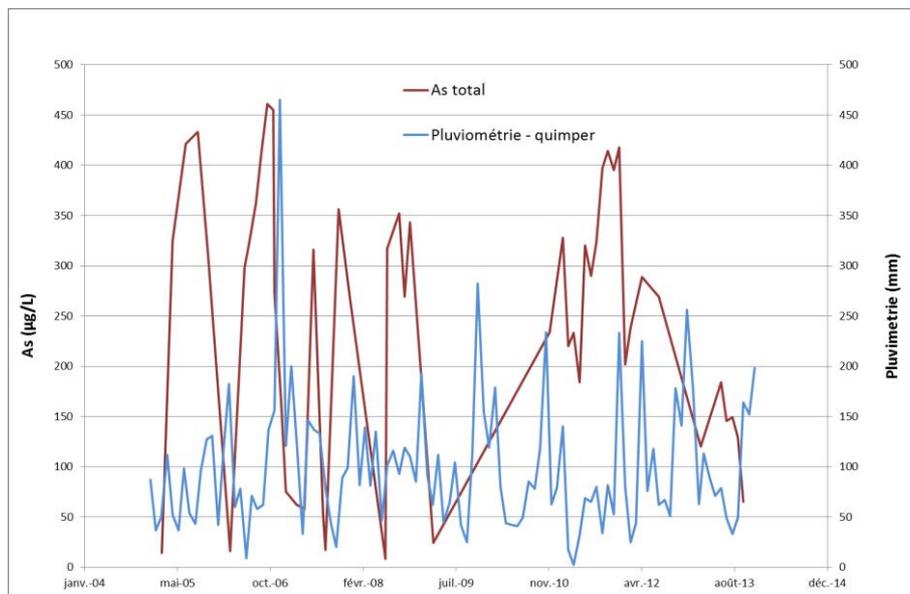


Figure 5 : Teneurs en As et pluviométrie à Quimper, moyennes mensuelles (2004-2014).

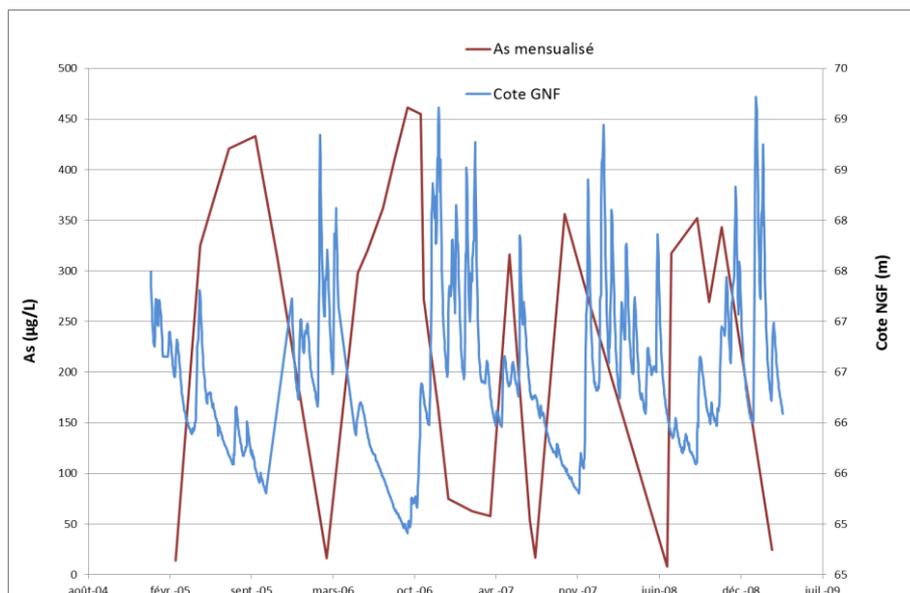


Figure 6 : Teneurs en As et niveau piézométrique à Saint-Ségal, moyennes mensuelles (2004-2009).

Les mesures rapportées dans la Figure 5 sont des données mensuelles, à cette échelle aucune corrélation n'a été observée entre la pluviométrie et les teneurs en As. Par contre, il existe une corrélation entre les niveaux piézométriques et la teneur en As (Figure 6). Lorsque le niveau piézométrique descend, les teneurs en As augmentent et inversement. Pour des teneurs proches entre 350 de 450 µg/L d'arsenic, la cote base est de 65/66 mm alors que pour des teneurs en arsenic de 50 la cote haute est proche de 68/69 mm.

3.2.2. Suivi journalier sur la période 2011-2012

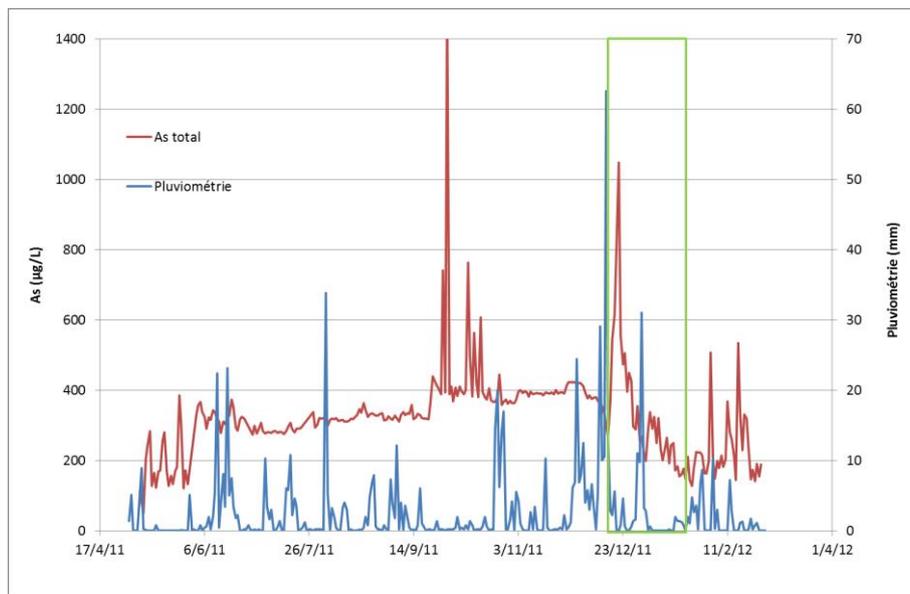


Figure 7 : Teneurs en As et pluviométrie à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012).

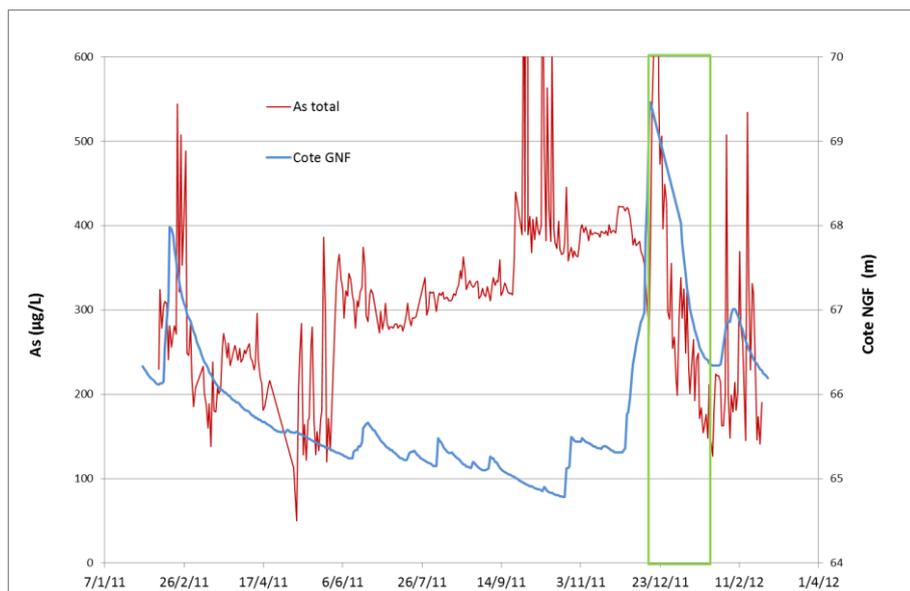


Figure 8 : Teneurs en As et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012)

L'observation des valeurs journalières de teneur en As et de pluviométrie ne permettent pas de mettre en évidence une relation entre ces deux données. Les données de la Figure 8 sont également journalières, ce qui explique les pics de concentration d'arsenic qui ne sont pas visibles sur la Figure 6. En dehors de ces points, la tendance est identique, même si elle est beaucoup moins nette que celle observée sur les données mensualisées. Il semble qu'il existe un effet retard entre le pic de la cote et la chute de la concentration en arsenic.

Le rectangle vert sur la Figure 8 représente la période pendant laquelle le rapport Fe/As change. Les différentes observations ne permettent pas d'expliquer ce phénomène.

Par contre il est à noter que cet évènement fait suite à une élévation très brusque du niveau piézométrique (> 1,2 m entre le 17/12/2011 et 18/12/2011). Ce type de montée de nappe est rare, en dix ans (2005-2015) seuls 2 autres jours présentent une augmentation similaire.

3.3. CONDITIONS HYDRIQUES ET DÉBIT D'EXHAURE

Le niveau d'eau piézométrique et les précipitations peuvent avoir de l'influence sur l'exhaure à deux niveaux : sur la géochimie des eaux au sein de la galerie et sur le débit de l'exhaure. Le débit d'exhaure n'a été mesuré que sur la période 2011-2012, il n'est donc pas possible de l'étudier sur toute la période 2004-2014.

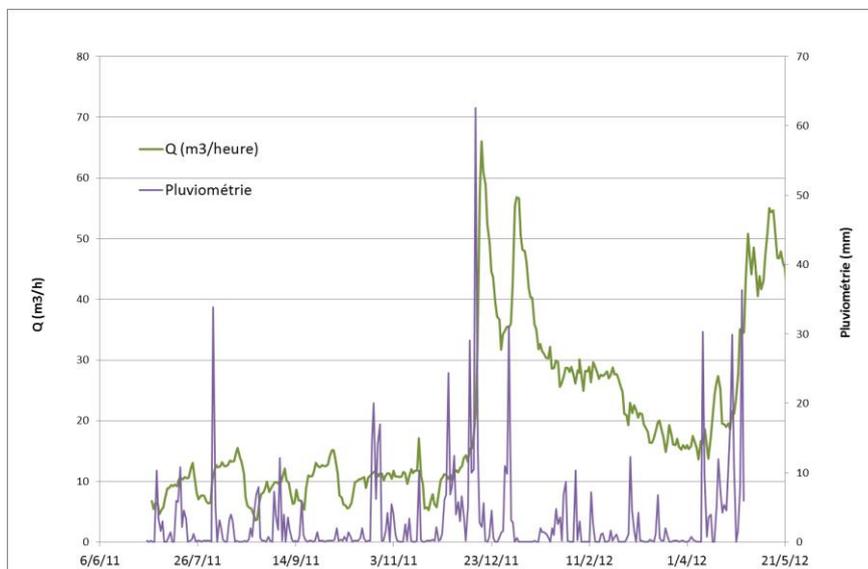


Figure 9 : Débit de l'exhaure et pluviométrie à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012).

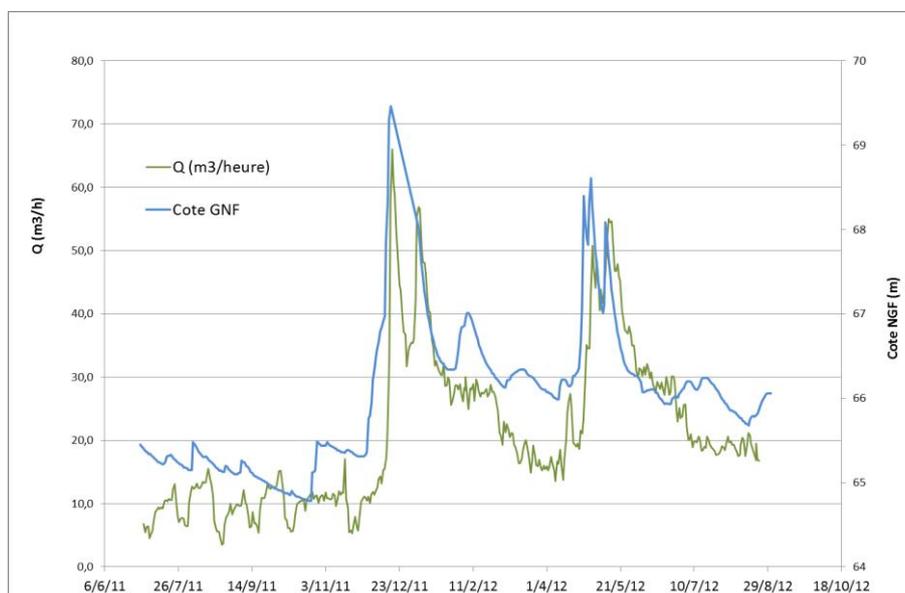


Figure 10 : Débit de l'exhaure et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012).

Le débit moyen constaté sur cette période est de 18,56 m³/h, le débit minimal de 1 m³/h et le débit maximal de 74 m³/h. Dans les 5 premiers mois de la chronique, le débit présente peu de variations et on ne peut pas noter de réelle corrélation entre le débit et les précipitations (Figure 9). Au contraire, à partir du mois de décembre, on observe des variations de débit importantes avec des augmentations très fortes et très rapides qui correspondent également à des épisodes pluvieux significatifs.

Sur la Figure 10, nous observons également une relation entre les débits et les niveaux piézométriques. Lorsque le niveau de la nappe augmente, le débit augmente. Lors de la période de basses eaux (cote NGF de < 66 m de 01/07/2011 à 15/12/2011), les précipitations ne sont pas efficaces pour recharger la nappe. Les précipitations n'ont donc pas d'influence sur le débit. Lors de la période des hautes eaux, la tendance s'inverse.

Ces informations sont à mettre en parallèle à celles du suivi de la teneur en As en fonction du niveau de nappe. La teneur diminue quand le niveau de la nappe augmente. Ces corrélations montrent que l'évolution des teneurs en As total est en partie imputable à l'effet de dilution de l'exhaure par les eaux de la nappe.

3.4. DÉBIT D'ARSENIC TOTAL

Sur la période 2011-2012, les données sont suffisamment complètes pour pouvoir calculer un débit d'arsenic total dans l'exhaure en g/h (Figure 11).

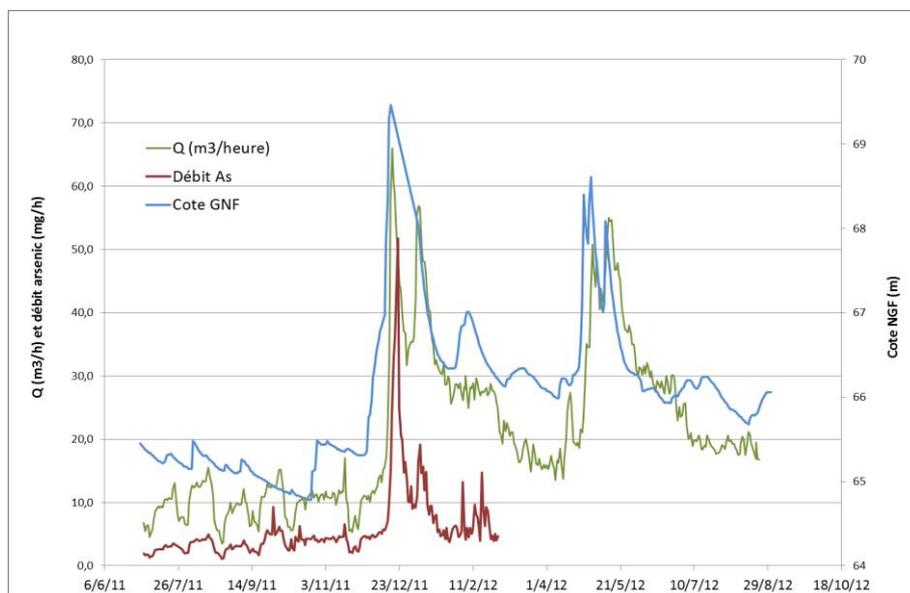


Figure 11 : Débit d'As, débit d'exhaure cote GNF à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012).

Le débit d'arsenic varie de 1 à 51 g/h avec une moyenne autour de 5,8 g/h. Les teneurs varient très fortement lors de l'épisode de décembre 2012. Période pour laquelle le niveau de nappe monte très rapidement. Dans les chapitres précédents, nous avons observé une diminution des teneurs en arsenic lorsque le niveau de la nappe augmente (= augmentation débit d'exhaure). Nous avons attribué cette tendance à un effet de dilution. La Figure 11 montre que le débit d'arsenic ne reste pas constant et qu'une augmentation du niveau de nappe entraîne une augmentation du débit d'arsenic.

L'augmentation du niveau de nappe entraîne donc une dilution partielle de l'arsenic et une plus grande lixiviation du polluant.

3.5. SPÉCIATION DE L'ARSENIC

3.5.1. Suivi ponctuel sur la période 2006-2008

La Figure 12 présente l'évolution de la spéciation de l'arsenic dans la résurgence sur la période 2006-2008. Lors de cette période des analyses des spéciations ont été faites ponctuellement. La période de temps entre deux mesures est très variable, la représentation sous forme de courbes doit être interprétée avec précaution.

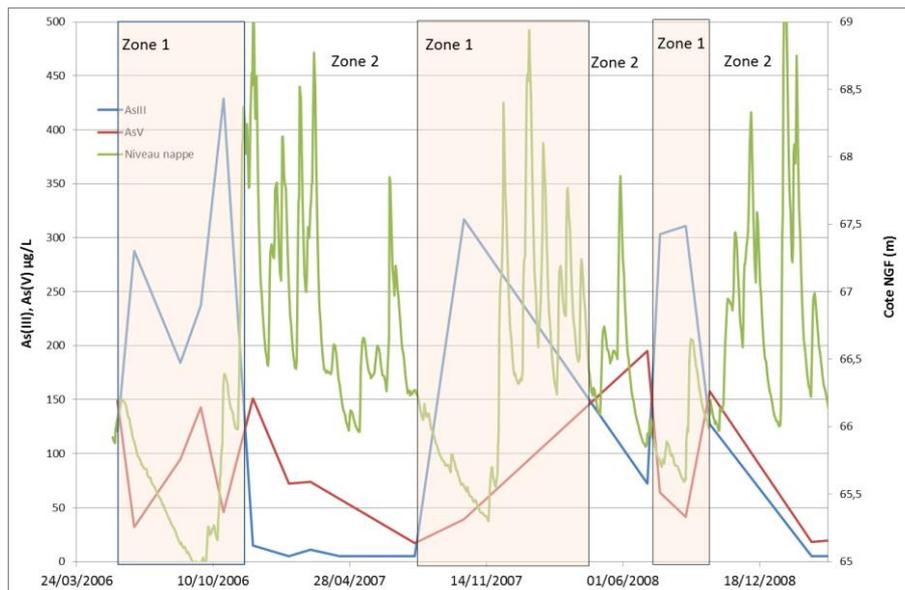


Figure 12 : Teneurs en As(III) et As(V) dans l'exhaure et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données ponctuelles (2006-2008).

Dans l'exhaure, l'arsenic est présent majoritairement sous sa forme non oxydée (As(III)). La concentration en As(III) représente en moyenne 73 % de la concentration en arsenic total dans la résurgence. À plusieurs reprises sur la période étudiée, l'As(III) devient supérieur à l'As(V). Ces changements semblent liés au niveau de la nappe. En effet, lorsque la nappe est basse (zone 1) les teneurs en As (III) sont très supérieures à celles de l'As(V) tandis que pour des niveaux de nappe élevés, les teneurs en As(V) sont légèrement supérieures à celles de l'As(III). Le basculement se fait pour une cote NGF comprise entre 66 et 66,5 m.

Pour la période autour de décembre 2007, il manque des points pour bien définir la zone 1.

3.5.2. Suivi journalier sur la période 2011-2012

Lors de la campagne 2011-2012, les spéciations de l'arsenic ont été suivies de manière journalière.

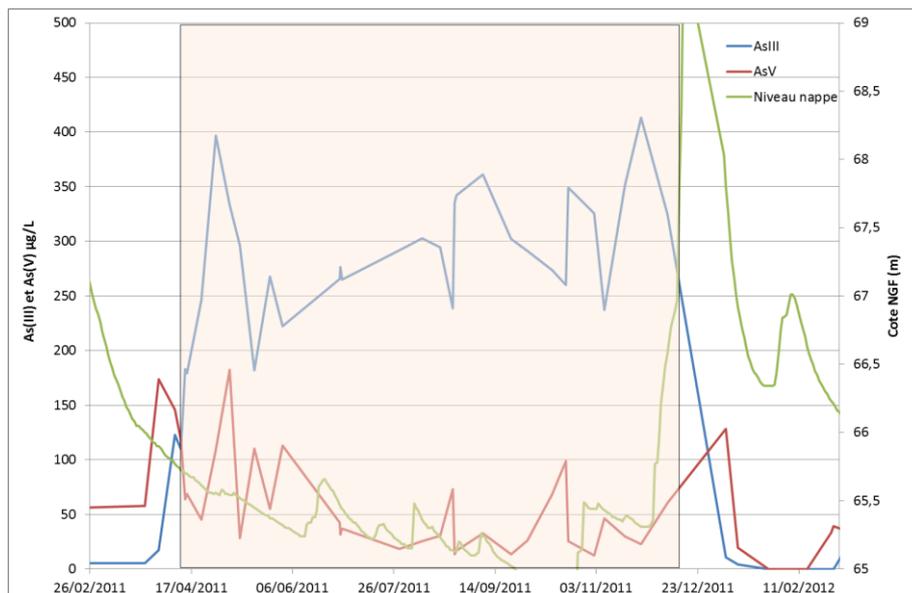


Figure 13 : Teneurs en As(III) et As(V) dans l'exhaure et niveau piézométrique à Saint-Ségal, données journalières (2011-2012).

Les tendances observées pour les données ponctuelles sont confirmées par la Figure 12. Pour un niveau de nappe bas, les concentrations en As(III) \gg l'As(V), tandis que pour des niveaux de nappe hauts, les concentrations en As(V) $>$ l'As(III).

Nous avons vu précédemment que le niveau de la nappe avait une incidence sur le débit de l'exhaure qui lui avait une incidence sur la teneur en arsenic total. Nous avons vu alors un effet de dilution sur la teneur en arsenic total lorsque le niveau de nappe est élevé (= débit d'exhaure élevé). Ces deux dernières figures montrent également que le niveau de nappe a une incidence sur la spéciation de l'arsenic.

3.6. RÉSUMÉ DES DIFFÉRENTES OBSERVATIONS

- variation du débit d'exhaure ;
 - corrélation entre le débit d'exhaure et les niveaux piézométriques, quand le niveau de nappe \nearrow le débit \nearrow et inversement,
- variation des teneurs As et Fe ;
 - les teneurs en Fe et As ont fortement diminué de 1995 à 2001, elles semblent être stables depuis 2001,
 - corrélation entre les niveaux piézométriques et la teneur en As, quand niveau piézométrique (= débit d'exhaure) \searrow , les teneurs en As \nearrow et inversement. Ces variations sont attribuées à un effet de dilution,
 - le débit d'arsenic ne reste pas constant, quand niveau de nappe \nearrow le débit d'arsenic \nearrow . Ces variations sont attribuées à une augmentation du lessivage des minerais.
- variation des teneurs en As(III) et As(V) ;
 - Corrélation entre le niveau de la nappe et le rapport des concentrations As(III) et AS(V), quand le niveau de la nappe est bas, les concentrations en As(III) \gg l'As(V), tandis que pour des niveaux de nappe hauts, les concentrations en As(V) $>$ l'As(III),

- rapport Fe/As ;
 - de 1995 à 2014, changement notable du rapport en 2004 attribué au rebouchage de la galerie → modification des conditions redox ,
 - de 2011-2012 changement très ponctuel du rapport est observé sur une période de 38 jours attribué à une augmentation très brusque du niveau de la nappe.

Pour une cote NGF élevé :

- débit d'exhaure élevé
 - teneur en As total basse
 - débit As élevé
 - As(V) majoritaire
- Dilution de l'As
→ Augmentation du lessivage

Pour une cote NGF basse

- débit d'exhaure bas
- teneur en As total élevé
- débit As bas
- As(III) majoritaire

3.7. BILAN DU PROJET DE RECHERCHE INTERNE 2001-2002

L'ensemble des informations du projet est synthétisé dans une publication « The combined effect of abandoned mines and agriculture on groundwater chemistry » H. Pauwels, M. Pettenati et C. Greffié, Journal of contaminant hydrology 115 (2010).

Dans ce document le relargage de l'arsenic est associé à deux phénomènes :

- la lixiviation des hydroxydes formés pendant les travaux miniers ;
- la lixiviation des minerais sulfurés de la galerie.

Ces deux mécanismes sont dépendants des conditions d'oxydo-réduction des eaux. Le premier est favorisé par des conditions réductrices tandis que le second l'est par des conditions oxydantes.

L'étude a montré la présence de nitrate dans l'aquifère, en connection avec la galerie, à des concentrations de 23 à 43 mg/L. Par contre, le nitrate n'est pas détecté dans l'exhaure. Cela laisse penser qu'il existe une dénitrification au cœur de la galerie, d'où un impact sur les conditions redox de l'eau et donc sur le relargage d'As.

4. Étude pilote *in situ* du traitement biologique de la résurgence de Lopérec

4.1. PRINCIPE DE TRAITEMENT

Le principe de traitement proposé pour la résurgence de Lopérec est basé sur un procédé passif à base de lit de pouzzolane colonisé par les bactéries présentes sur le site de Lopérec. Il s'agit d'un traitement en deux étapes :

- oxydation biologique de As(III) et Mn(II) par les bactéries naturellement présentes sur le site ;
- adsorption de As(V) sur les hydroxydes de fer et les oxydes de manganèse et/ou coprécipitation de Fe(III) et As(V).

Il nécessite une étape amont d'oxygénation permettant d'oxyder Fe(II) en Fe(III) et d'atteindre une concentration en oxygène dissous favorable à l'oxydation biologique de l'As(III) ($O_2 > 2 \text{ mg/L}$). La pouzzolane joue le rôle de support pour le développement du biofilm bactérien et sert également de filtre pour les précipités qui se forment au cours de traitement (hydroxydes de fer et oxydes de manganèse). La figure 14 synthétise ce principe de traitement.

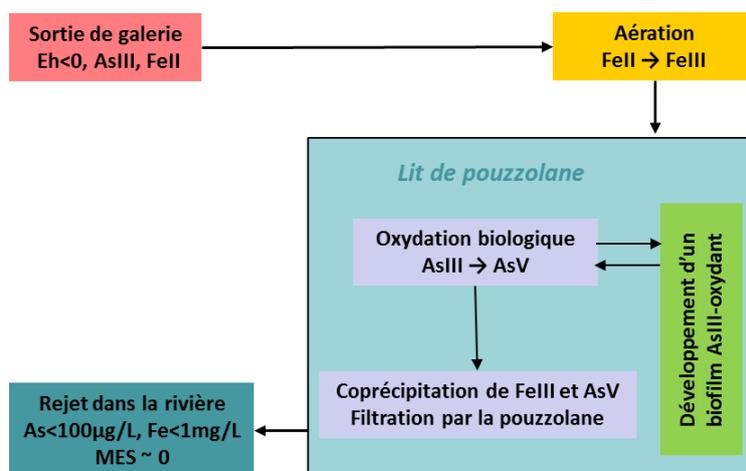


Figure 14 : Schéma de principe du traitement de la résurgence de Lopérec.

4.2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

4.2.1. Dispositif pilote

Le pilote de traitement est constitué de trois bassins en béton (voir Figures 15 et 16). Le premier bassin sert de bac de décantation. Il a pour but d'éliminer les précipités d'hydroxyde de fer qui se forment entre l'exhaure et le dispositif pilote. Cela permet d'alimenter les bassins de traitement avec une eau claire et éviter ainsi le colmatage trop rapide des lits de pouzzolane. Ce bac de décantation est alimenté gravitairement grâce à une canalisation raccordée à l'émergence de la résurgence. Cette canalisation est munie d'une vanne qui permet de réguler le débit d'entrée du pilote de 0,5 à 5 m³/h et d'un compteur volumétrique, relevé régulièrement, qui permet de suivre l'évolution du débit d'alimentation du pilote.

Le bac de décantation alimente deux bassins de traitement (P1 et P2) garnis d'un lit de pouzzolane de granulométrie 20-40 mm, sur une hauteur de 33,5 cm. Ils sont alimentés parallèlement et de manière ascendante par deux canalisations de diamètre 50 mm. La sortie du bassin P1 se fait à l'aide d'un drain posé sur le lit de pouzzolane, tandis que la sortie du bassin P2 se fait par débordement. La porosité de la pouzzolane est de 65,3 %. Le volume utile de chaque bassin est le suivant :

- P1 :
 - Volume total = 0,968 m³,
 - Volume utile = 0,632 m³,
- P2 :
 - Volume total = 0,987 m³,
 - Volume utile = 0,645 m³.

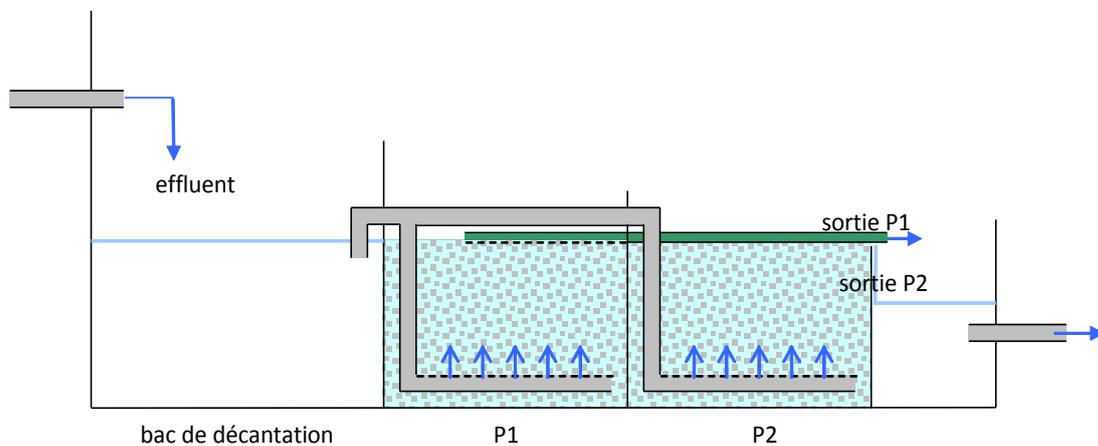


Figure 15 : Schéma du dispositif pilote de Lopérec.



Figure 16 : Photos du bassin P1 vide et du pilote chargé en pouzzolane.

4.2.2. Fonctionnement sur site

Le pilote a été mis en eau en avril 2011, mais suite à des problèmes d'alimentation, celui-ci n'a fonctionné de manière régulière qu'à partir d'octobre 2011. L'inoculation se fait naturellement par les bactéries présentes dans l'exhaure qui se fixent sur la pouzzolane en formant un biofilm. Une étude en laboratoire confirmée par des essais sur site a montré qu'une période de deux semaines était nécessaire pour atteindre une activité d'oxydation efficace.

Le débit d'alimentation du pilote a été fixé de telle manière que les temps de séjour dans les deux bassins de pouzzolane soit proche de 1 h (0,67 m³/h). L'absence d'alimentation électrique sur le site rend impossible l'utilisation de pompe pour alimenter le pilote. Celui-ci est alimenté gravitairement ce qui ne permet pas d'obtenir un débit d'alimentation constant et donc un temps de séjour stable. Les variations du débit et du temps de séjour dans le temps sont suivis à l'aide du compteur volumétrique installé à l'entrée du pilote. Des contrôles manuels des débits en entrée du pilote et en sortie de P1 sont effectués régulièrement (environ une fois par semaine) ce qui permet de vérifier la répartition du flux entre P1 et P2.

Au lancement du pilote, des mesures de distribution de temps de séjour ont été effectuées sur P1 et P2. Elles ont mis en évidence la présence d'un court-circuit au niveau de P2, le temps de séjour moyen mesuré étant de 5 min dans ce bassin pour un temps de séjour théorique d'une heure. Malgré plusieurs modifications apportées sur le dispositif, le dysfonctionnement de P2 n'a pu être levé. Le suivi de ce bassin a donc été rapidement abandonné, au profit de P1.

Du 19 octobre 2011 au 12 janvier 2012, le pilote a fonctionné de manière stable et a bénéficié d'un suivi hebdomadaire régulier. Du 12 janvier 2012 au 11 avril 2012, suite un problème logistique aucun suivi n'a pu être effectué si bien qu'aucune information relative au fonctionnement du pilote (notamment évolution du débit d'alimentation n'a pu être collectée sur cette période. Après nettoyage et remise en eau du pilote, le suivi régulier du pilote a ensuite repris et s'est poursuivi normalement.

4.2.3. Suivi analytique

Des prélèvements journaliers sont effectués à l'aide de deux préleveurs automatiques installés à l'entrée et à la sortie de P1. Chacun des flacons de prélèvement contient de l'acide nitrique concentré et est équipé d'un filtre 0,45µm qui permet d'éliminer d'éventuels précipités présents dans l'échantillon. Les concentrations en As et Mn dans les échantillons sont ensuite déterminées au BRGM par ICP-MS suivant la norme NF EN ISO 17294-2 et les concentrations en Fe par ICP-spectrométrie d'émission selon la norme NF EN ISO 11885.

Par ailleurs, des prélèvements manuels sont réalisés régulièrement pour suivre la spéciation de l'arsenic à l'entrée et à la sortie de P1. L'AsIII et l'AsV sont séparés sur une résine échangeuse d'ions (BIORAD AG 1-X8) suivant la méthode décrite par Ficklin (1983). La quantification de chacun des composés séparés est réalisée par ICP-MS suivant la norme NF EN ISO 17294-2.

Les mesures du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de l'oxygène dissous sont effectuées manuellement à l'aide d'un multimètre (WTW).

4.3. RÉSULTATS

La Figure 17 présente l'évolution des concentrations en arsenic entre l'entrée et la sortie du bassin de pouzzolane P1.

Sur la figure, on remarque que les concentrations en arsenic en sortie de P1 sont le plus souvent inférieures à la limite de rejet. La première semaine de fonctionnement du pilote correspond à l'inoculation de la pouzzolane (i.e. à la formation du biofilm bactérien As(III)-oxydant). Les trois semaines suivantes, alors que le temps de séjour dans P1 a été fixé à 60 minutes, on observe un bon abattement de l'arsenic entre l'entrée et la sortie de P1. Le temps de séjour a ensuite été fixé à 45 minutes ; l'abattement de l'arsenic est alors plus faible et les concentrations en arsenic en sortie de P1 sont parfois supérieures à la limite de rejet. Après 4 semaines de fonctionnement à un temps de séjour de 45 minutes, le temps de séjour est à nouveau fixé à 60 minutes, ce qui entraîne une amélioration des performances du traitement. La concentration en arsenic en sortie de P1 est alors systématiquement inférieure à la limite de rejet.

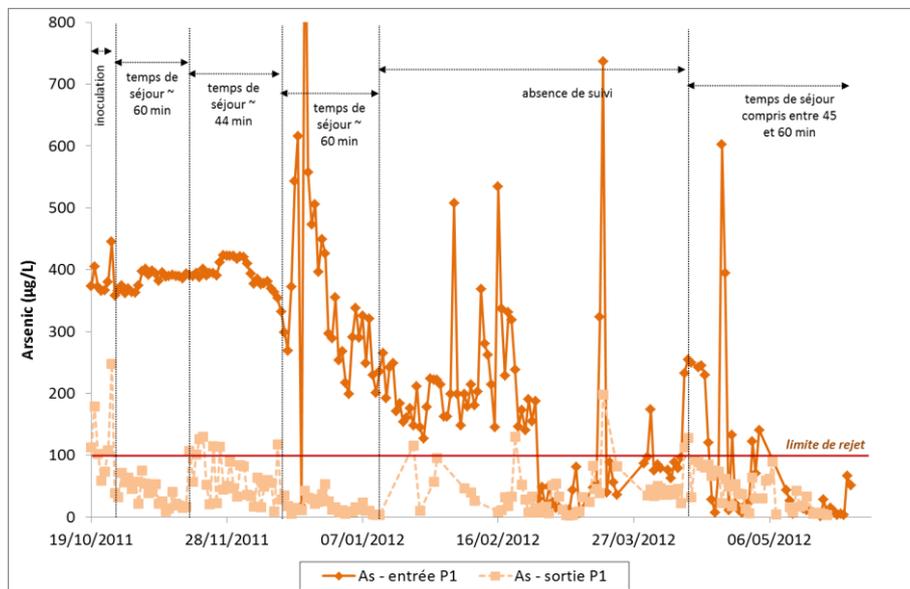


Figure 17 : Évolution de la concentration en arsenic en entrée et en sortie de pilote.

La Figure 18 présente l'évolution des concentrations en fer entre l'entrée et la sortie du bassin de pouzzolane P1. L'évolution des concentrations en fer est similaire à celle observée pour l'arsenic, avec un effet moindre du temps de séjour. De même que pour l'arsenic, la concentration en fer en sortie de P1 est le plus souvent inférieure à la limite de rejet (3 mg/L).

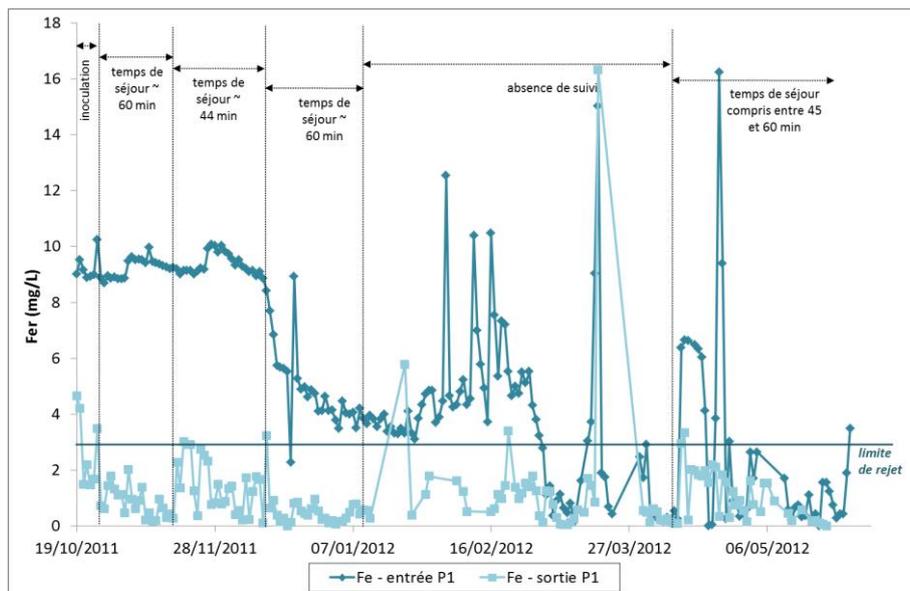


Figure 18 : Évolution de la concentration en fer en entrée et en sortie de pilote.

La Figure 19 présente l'évolution de la concentration en manganèse dans l'entrée et la sortie de P1. Pendant les deux premiers mois de fonctionnement du pilote, il y a peu de différence entre l'entrée et la sortie, ce qui indique qu'il n'y a pas d'oxydation du manganèse dans P1. Comme le prévoit la littérature (Stumm et Morgan, 1996 ; Mariner *et al.*, 2008), le temps de séjour appliqué est trop court pour obtenir un bon abattement par simple oxydation du manganèse par l'oxygène.

Après deux mois de fonctionnement et malgré un temps de séjour faible (60 min), un bon abattement de la concentration en Mn entre l'entrée et la sortie de P1 est observé. Ceci indique qu'un biofilm bactérien oxydant le manganèse s'est formé dans P1. Pendant la période où le pilote n'a pas été surveillé, l'abattement du manganèse est plus variable. Lorsque la surveillance reprend, l'abattement du manganèse est quasi nul sur les trois premières semaines. Ceci s'explique probablement par le lessivage du biofilm bactérien lors du nettoyage et de la remise en fonctionnement du pilote. Par la suite, une bonne oxydation du manganèse est observée, probablement lié à une reformation du biofilm bactérien. On remarque néanmoins que l'installation du biofilm bactérien oxydant le manganèse est plus lente que celle du biofilm oxydant l'arsenic.

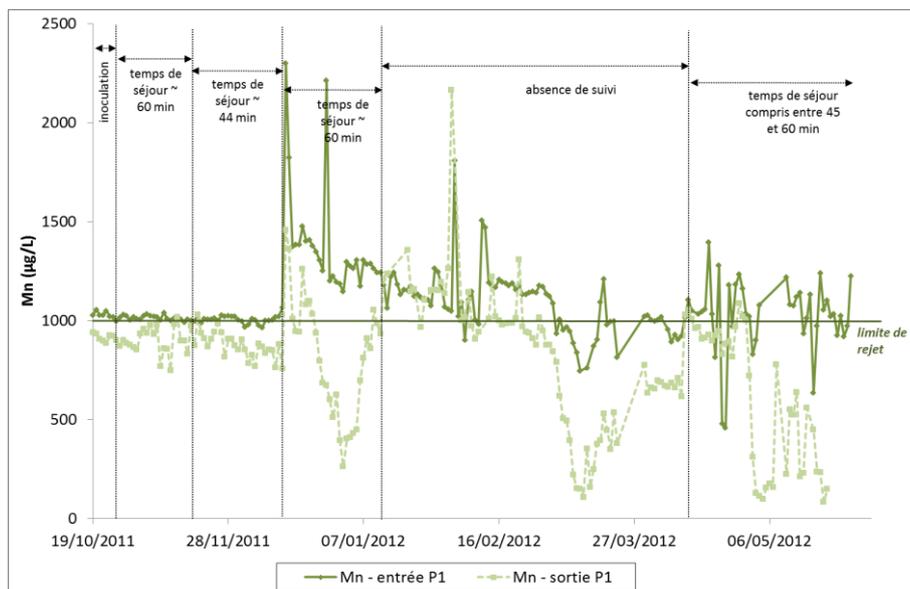


Figure 19 : Évolution de la concentration en manganèse en entrée et en sortie de pilote.

Comme pour l'arsenic et le fer, la concentration en manganèse est en moyenne inférieure à la limite de rejet en sortie de P1 (voir Tableau 1), ce qui confirme l'efficacité du traitement. L'abattement moyen de l'arsenic et du fer entre l'entrée et la sortie de P1 est de 81 %. Cette valeur a été calculée uniquement à partir des abattements obtenus lorsque les concentrations en arsenic et en fer à l'entrée de P1 étaient supérieures respectivement à 50 µg/L et 200 µg/L. En prenant en compte uniquement la période où le pilote a bénéficié d'une surveillance régulière, l'abattement moyen passe à 87 % pour l'arsenic et le fer. Pour le manganèse, l'abattement est beaucoup plus faible (27 %). Il est probable que le temps de séjour dans P1 est trop court pour obtenir un abattement supérieur. Néanmoins, cet abattement est suffisant pour que la concentration en sortie de P1 soit en moyenne inférieure à 1 000 µg/L, la limite de rejet dans le milieu naturel.

	As	Fe	Mn
	<i>µg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>µg/L</i>
Entrée P1	236,4	5,2	1093,9
Sortie P1	44,2	1,1	798,8
Concentration maximale autorisée par l'AP1 n°2010-1324	100	3	1000
Abattement moyen	81 %	81 %	27 %
Abattement mini	22 %	0 %	0 %
Abattement maxi	99 %	100 %	92 %

Tableau 1 : Concentration moyenne en arsenic, fer et manganèse et valeurs caractéristiques de l'abattement entre l'entrée et la sortie de P1.

5. Synthèse des travaux réalisés en microbiologie 2012-2013

Des travaux réalisés sur le site de Lopérec par le BRGM lors du projet COBIAS ont montré la présence de bactéries arsénite-oxydantes sur le site. Le fonctionnement du pilote est suivi par le BRGM depuis plusieurs années, et il a été décidé, afin de mieux comprendre son fonctionnement, de réaliser une étude microbiologique du pilote. Les objectifs sont d'étudier la microbiologie du procédé et en particulier le biofilm développé sur la pouzzolane dans le P1 (l'un des 2 bassins constituant le pilote), en termes de biomasse, biodiversité, activité (oxydation de l'As(III) et du Mn(II)), et de relier ces données au fonctionnement du pilote. Les essais présentés ici visent à mettre au point des protocoles pour la préparation de la pouzzolane (technique de broyage), la quantification de la biomasse, les batch cinétique, l'extraction d'ADN et initier des études de biodiversité et/ou recherche de gènes (d'oxydation de l'As(III) notamment).

5.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Deux missions ont été réalisées pour le prélèvement d'eaux et de pouzzolane (en surface du P1) : le 12 avril 2012 et le 2 août 2012. Le protocole de prélèvement consiste à mettre eau et/ou pouzzolane dans des flacons stériles de 1 litre remplis à ras-bord. Le flacon de pouzzolane doit être rempli d'eau (entrée P1) afin que celle-ci ne sèche pas. Les flacons sont stockés immédiatement en glacière.

Pour les essais en biologie moléculaire : l'extraction d'ADN est réalisée avec le Kit Fast DNA Spin for Soil.

- pour la pouzzolane : broyage de la pouzzolane au mortier puis extraction de l'ADN sur environ 0,8 g de pouzzolane broyée ;
- pour les eaux : filtration des eaux sur les filtres à 0,22 µm puis extraction de l'ADN à partir du filtre.

En complément, des kits Live/Dead sont utilisés pour avoir des informations supplémentaires sur l'état des microorganismes sur l'ensemble du procédé.

5.2. ÉTUDES RÉALISÉES SUR LES EAUX

5.2.1. Estimation de la biomasse

Sur les eaux prélevées le 2 août 2012 ont été réalisés des comptages (état frais sur cellule de Thoma) et une coloration Live/Dead permettant d'estimer la proportion de bactéries vivantes et de bactéries mortes (Tableau 2).

Échantillon	Comptage Cellule de Thoma (bact/ml)	Comptage Live/Dead (pour 10 champs)	Bactéries mortes (%) (pour 10 champs)	Bactéries vivantes (%) (pour 10 champs)
Exhaure	1.2 x 10 ⁶	57	68.4	31.6
Bassin Alimentation	0.4 x 10 ⁶	59	69.5	30.5
Entrée P1	1.2 x 10 ⁶	109	76.1	23.9
Sortie P1	1.6 x 10 ⁶	79	72.2	27.8
Sortie du pilote	3.6 x 10 ⁶	141	80.1	19.9

Tableau 2 : Comptage bactérien et coloration Live/Dead sur les échantillons d'eau prélevés sur le site de Lopérec le 2 août 2012.

Les conclusions de ces essais sur la biomasse des eaux prélevées sur le site (en termes de quantification et de pourcentage de bactéries vivantes) sont les suivantes :

- microflore peu importante dans ces eaux : nécessité de prélever une quantité « importante » si l'on souhaite travailler sur les eaux ;
- il semble que la densité microbienne soit plus grande en sortie de pilote qu'en entrée. Ceci peut potentiellement s'expliquer du fait d'une croissance microbienne au sein du pilote ou d'un décrochage de biofilm. Le pourcentage de bactéries mortes augmente en sortie de pilote ; une hypothèse pourrait être que les bactéries mortes se détachent du biofilm. Les résultats obtenus par comptage en Cellule de Thoma et au Live/Dead pourraient donc indiquer un décrochage de bactéries mortes du biofilm (ce qui fait partie du cycle de vie d'un biofilm).

5.2.2. Étude de la biodiversité bactérienne sur le site et au sein du pilote

Les eaux prélevées le 12 avril 2012 ont été filtrées à 0,2 µm, et les filtres ont été découpés et conservés à - 20 °C. Une extraction d'ADN a été réalisée sur ces filtres ainsi que sur la pouzzolane, et la biodiversité bactérienne a été analysée par SSCP.

Les résultats (Figure 20) montrent que la biodiversité de l'eau n'évolue pas de manière significative entre l'exhaure et la sortie du pilote. Les profils SSCP pour ces échantillons d'eaux montrent 6 pics majoritaires (et donc 6 espèces majoritaires). La biodiversité du biofilm formé sur la pouzzolane est par contre beaucoup plus riche (i.e. beaucoup plus de pics détectés) et très différente de la biodiversité observée pour l'eau entrant dans le bassin P1. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le biofilm est un écosystème particulier, qu'il correspond dans ce cas à une accumulation/développement d'espèces sur plusieurs mois et même plusieurs années, et qu'il est situé dans le bassin où les conditions sont optimisées (support favorisant la formation de biofilm du fait de sa porosité notamment, aération avant entrée dans le bassin) pour certaines activités biologiques (oxydation de l'As(III)). La présence de ce biofilm, et les conditions du bassin P1 (favorisant certaines activités biologiques telles que l'oxydation de l'As(III)), expliquent probablement l'évolution de la biodiversité que l'on observe dans l'eau en sortie de bassin P1 (Figure 20). La sortie du pilote, qui correspond à l'eau de sortie du P1 mélangée à l'eau du P2, a une composition différente, *a priori* proche de celle de l'exhaure, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'elle correspond à un mélange des eaux issues du P1 et du P2 (bassin dans lequel il n'y a pas d'activité).

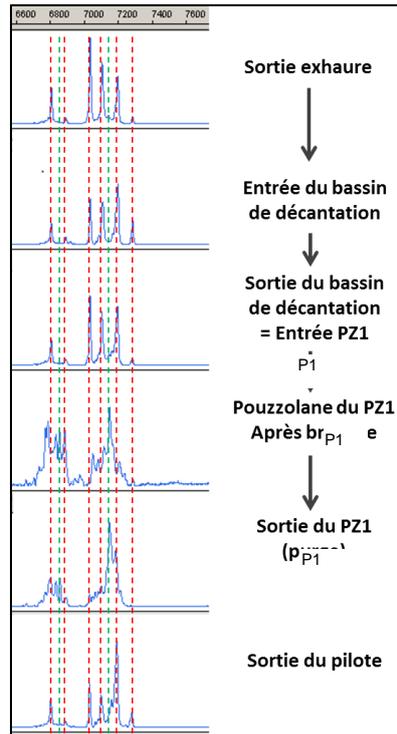


Figure 20 : Profils SSCP permettant de voir l'évolution de la biodiversité bactérienne tout au long du procédé passif mis en place sur Lopérec.

5.3. ÉTUDE DU BIOFILM SUR LA POUZZOLANE

L'objectif est de tester divers protocoles de décrochage de la biomasse fixée sur la pouzzolane (biofilm) afin notamment de pouvoir mieux évaluer la quantité de biomasse fixée.

ESSAI 1 avec la pouzzolane prélevée le 12 avril 2012 :

- protocole :
 - broyage de la pouzzolane au mortier en condition stérile,
 - rinçage de la pouzzolane avec de l'eau physiologique (0,85 % NaCl) afin d'éliminer les micro-organismes non fixés sur la pouzzolane,
 - égouttage des grains,
 - essais de décrochages du biofilm par différents protocoles,
 - le même rapport pouzzolane/ eau physiologique (g/vol) a été gardé pour chaque essai : environ 2,5 g de pouzzolane (non dégorgée) + 10 ml d'eau physiologique,
 - protocole de sonication : dégazage (10 min), suivi du protocole de sonication décrit dans le tableau ci-dessous.
 - comptage après sonication, en cellule de Thoma, sur le surnageant récupéré après sonication.

- résultats de l'essai 1 :

Échantillon	Protocole de décrochage du biofilm	Comptage cellule de Thoma (nb de bact / 10 carrés)
1	pouzzolane broyée+ protocole de Lunau (25KHz, 70 %)	22
2	pouzzolane broyée+ protocole de Lunau modifié (45KHz, 25 %)	40
3	pouzzolane broyée + ultrason 45 KHz, intensité 25 %, 5 min	29
4	pouzzolane broyée + ultrason 45 KHz, intensité 70 %, 5 min	18
5	pouzzolane broyée + ultrason 25 KHz, intensité 25 %, 5 min	17
6	pouzzolane broyée + ultrason 25 KHz, intensité 70 %, 5 min	33
7	pouzzolane broyée + ultrason 45 KHz, intensité 25 %, 15 min	26
8	pouzzolane broyée + ultrason 45 KHz, intensité 70 %, 15 min	29
9	pouzzolane broyée + ultrason 25 KHz, intensité 25 %, 15 min	28
10	pouzzolane broyée + ultrason 25 KHz, intensité 70 %, 15 min	80

Tableau 3 : Comptage sur cellule de Thoma en fonction de différents protocoles de décrochage du biofilm.

- conclusions essai 1 :

- nécessité de faire un rinçage de la pouzzolane avec de l'eau physiologique avant le broyage, et d'égoutter la pouzzolane avant broyage,
- revoir le protocole de broyage pour avoir un échantillon homogène pour les différentes analyses qui suivent,
- le protocole 10 semble donner de meilleurs résultats.

ESSAI 2 avec la pouzzolane prélevée le 2 août 2012 :

- protocole :

- rinçage de la pouzzolane avec de l'eau physiologique (5 minutes, sans agitation) et égouttage/séchage à l'air libre (environ 2 heures),
- broyage au mortier pilon préalablement stérilisé,
- passage au broyeur à anneaux (broyeur en métal) d'une partie de la pouzzolane broyée (960 tour/min pendant 60 s) : obtention d'une pouzzolane en poudre,
- passage au bain à ultrason de la pouzzolane broyée et de la pouzzolane en poudre : 20 g de pouzzolane broyée ou en poudre + 30 g d'eau physiologique,
- comptage sur cellule de Thoma + live/Dead sur 500 µl d'échantillon.

- résultats de l'essai 2 :

Échantillon	Protocole	Comptage Cellule de Thoma (bact / 10 carrés)	Comptage Live/Dead (pour 10 champs)	Bactéries mortes (%) (pour 10 champs)	Bactéries vivantes (%) (pour 10 champs)
Pouzzolane broyée 1	5 min, 70 %, 45 kHz	24	152	71,1	28,9
Pouzzolane broyée 2	15 min, 70 %, 45 kHz	10	97 (4 champs)	87,6	12,4
Pouzzolane broyée 3	5 min, 70 %, 25 kHz	31	215	8,4	18,6
Pouzzolane broyée 4	15 min, 70 %, 25 kHz	23	189	77,2	22,8
Pouzzolane poudre 1	5 min, 70 %, 45 kHz	5	28	89,3	10,7
Pouzzolane poudre 2	15 min, 70 %, 45 kHz	1	33	84,8	15,2
Pouzzolane poudre 3	5 min, 70 %, 25 kHz	1	20	80	20
Pouzzolane poudre 4	15 min, 70 %, 25 kHz	3	28	85,7	14,3

Tableau 4 : Caractérisation de la biomass (comptage et live&dead) en fonction de différents protocoles de décrochage du biofilm.

- conclusions essai 2 :

- il est plus facile de travailler avec une pouzzolane lavée et « séchée »,
 - le broyage avec le broyeur à anneaux conduit à l'obtention d'une poudre très fine. On récupère peu de bactéries avec un taux de « mortalité » plus important. Il est difficile de conclure car 1) la séparation poudre-bactérie est difficile (sédimentation lente) 2) les bactéries peuvent potentiellement se refixer à la pouzzolane et 3) la pouzzolane peut gêner l'étude des bactéries (au microscope notamment). Il faut également prendre en compte le fait que l'étape de séchage et de broyage a pu entraîner une mortalité cellulaire,
 - concernant le protocole de décrochage : il semble que les protocoles à 25 kHz permettent un meilleur décrochage, mais entraînent l'obtention d'une quantité plus importante de bactéries mortes,
- ➔ Le protocole de décrochage de biofilm qui sera appliqué par la suite est le suivant : 10 minutes de dégazage de la cuve, puis 5 minutes de sonication à 25 °C, 25 kHz, 50 %.

5.4. CINÉTIQUE D'OXYDATION DE L'ARSENIC ET DU MANGANÈSE

Des batch de cinétique d'oxydation ont ensuite été menés à partir de la pouzzolane prélevé sur site.

5.4.1. Matériel et méthode

Les essais de cinétique ont été réalisés avec les échantillons de pouzzolane prélevés en avril 2012 dans le bassin « P1 ».

La pouzzolane a été préparée par broyage avec un mortier. Un échantillonnage (0,91 g de pouzzolane broyée) pour les travaux en biologie moléculaire est alors réalisé afin d'effectuer une extraction d'ADN et une analyse en SSCP (Figure 23). La pouzzolane broyée (100 g) est ensuite soumise à une étape de dégorgement (12 heures) à 4 °C dans le l'eau physiologique (1 litre, 0,85 % NaCl), sans agitation. L'étape de dégorgement sert à éliminer l'As ou le Mn potentiellement séquestré dans le biofilm ou sur la pouzzolane. Des cinétiques d'oxydation de l'As(III) et du Mn(II) sont ensuite réalisées comme suit :

- essais d'oxydation de l'As(III) :
 - essais en duplica,
 - 20 g de pouzzolane dégorgée + 200 ml d'eau (sortie du pilote filtrée à 0,2 µm) + As(III) à 500 µg/L (concentration finale),
- essais d'oxydation du Mn(II) :
 - essais en duplica,
 - 20 g de pouzzolane dégorgée + 200 ml d'eau (sortie du pilote filtrée à 0,2 µm) + MnSO₄ à 1.2 mg/L (concentration finale),
- suivi :
 - incubation à 12 °C (température de l'exhaure sur le site) pendant 2 semaines,
 - prélèvements à différents temps pour le dosage de l'As(III), l'As total et le Mn(II) par spectrométrie d'absorption atomique,
 - sur les essais d'oxydation de l'As(III), en fin d'expérimentation (8 jours), un prélèvement pour la biologie moléculaire est réalisé (4 ml de chaque duplica sont poolés ensemble, le culot et stocké à - 20 °C). Une extraction d'ADN et une analyse en SSCP ont été réalisées.

5.4.2. Résultats

Dans les conditions expérimentales mises en œuvre ici, l'oxydation totale du Mn(II) a lieu en un peu moins de 9 jours (Figure 21). Les écartypes entre les 2 essais batch sont très faibles.

L'oxydation de l'As(III) est, elle, totale après 5 jours d'incubation (Figure 22). Les écartypes sont faibles entre les 2 essais batch.

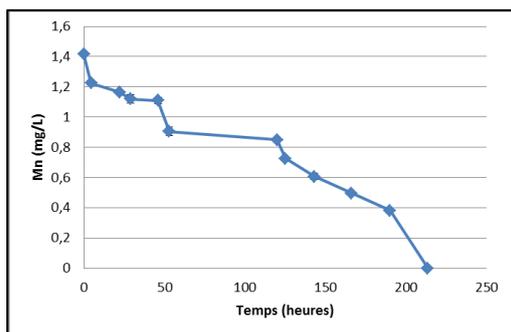


Figure 21 : Suivi de la concentration en Mn(II) en fonction du temps, expérimentation en batch.

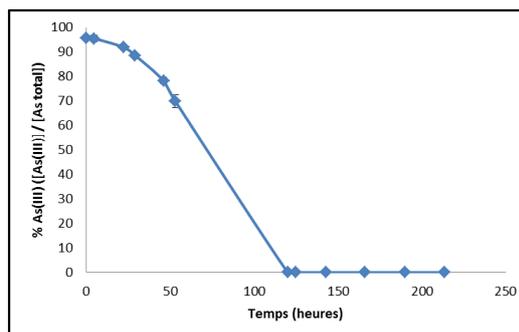


Figure 22 : Suivi de la concentration en As(III) en fonction du temps, expérimentation en batch.

Ces essais montrent qu'il existe une oxydation de l'As(III) et une oxydation du Mn avec la pouzzolane prélevée sur site. Afin de compléter ces résultats et affirmer que ces propriétés d'oxydation sont bien dues à une activité biologique, il est nécessaire de réaliser des triplicats (dans nos essais, nous avons réalisé des duplicats) et de réaliser également des témoins stériles (stérilisation de la pouzzolane par 3 cycles à 110 °C pendant 1 heure à 24 heures d'intervalle). Les résultats obtenus ici montrent que les activités d'oxydation sont assez « rapides » et observables sur les premiers jours suivant le lancement de la cinétique.

Biodiversité au cours des cinétiques d'oxydation de l'arsenic et du manganèse

La biodiversité dans les essais batch a été étudiée après 8 jours de cinétique. Afin de ne pas perturber la cinétique en cours, seule la phase liquide a été prélevée. Il serait plus intéressant à l'avenir de prélever de la pouzzolane. Cela nécessiterait que l'on ait au jour le jour les résultats de dosage de l'As et du Mn au cours de la cinétique pour préciser les temps auxquels il serait intéressant de faire des analyses. À noter que des prélèvements plus nombreux au cours de la cinétique nécessitent que l'on adapte le volume de départ en pouzzolane et eau.

Les essais en biologie moléculaire réalisés sur les échantillons issus de la cinétique d'oxydation du manganèse montrent qu'il n'a pas été possible d'extraire et d'amplifier suffisamment d'ADN. Il est donc indispensable, pour de futurs essais, de travailler avec plus de matériel de départ (un plus grand volume de liquide, ou, comme indiqué ci-dessus, de la pouzzolane).

Pour des essais réalisés sur les échantillons issus de la cinétique d'oxydation de l'As(III), de l'ADN a pu être extrait. Les essais en SSCP montrent une évolution de la biodiversité en fin d'oxydation de l'As(III) par rapport à T0 (Figure 23). Attention toutefois: il faut garder en tête que ce résultat est obtenu par comparaison entre la biodiversité bactérienne sur pouzzolane (non dégorgée) à T0 et la biodiversité bactérienne de la phase liquide prélevée en fin de cinétique d'oxydation de l'As(III). Dans le futur, il faudrait prévoir de regarder également la biodiversité de la pouzzolane dégorgée.

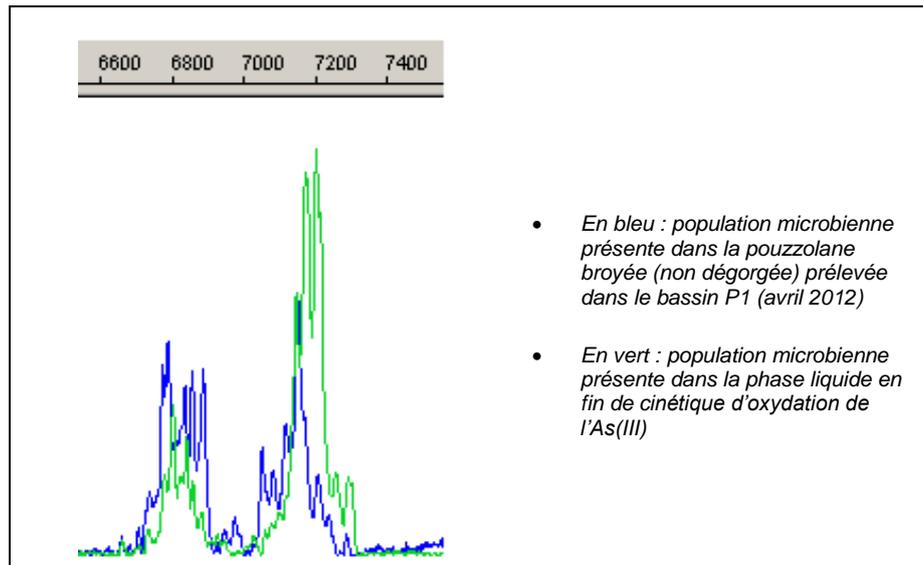


Figure 23 : Profils SSCP des populations microbiennes de la pouzzolane et de la phase liquide en fin de cinétique.

5.5. CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Ce travail a permis de mettre au point un certain nombre de protocoles pour l'échantillonnage et l'analyse des échantillons (eaux, biofilm) sur le site de Lopérec. Nous disposons donc d'outils pour une étude plus approfondie du site et du pilote d'un point de vue microbiologique. En particulier, ces protocoles devraient nous permettre de mieux quantifier et caractériser (biodiversité, activité) le biofilm sur pouzzolane. Le travail a été réalisé sur des prélèvements de biofilm/pouzzolane en surface de P1, il serait donc intéressant de faire des prélèvements de biofilm/pouzzolane à plusieurs endroits (profondeurs) du pilote de manière à mieux apprécier la répartition de la biomasse et des activités As(III) et Mn(II) oxydantes au sein du pilote afin de mieux comprendre le fonctionnement de celui-ci.

Les résultats obtenus ici ont également montré que la microbiologie du site et du procédé évolue au cours du temps en termes de biomasse, de pourcentage de micro-organismes vivants, et de biodiversité. En particulier, la présence de pouzzolane dans le P1 permet l'installation d'une population microbienne (au sein du biofilm) qui est différente de celle de l'eau du site, et qui a donc potentiellement des propriétés/activités différentes de celle de l'eau. Nous disposons au laboratoire d'outils moléculaires (amorces spécifiques ciblant les gènes impliqués dans l'oxydation de l'As(III), possibilité de quantifier ces gènes) qui permettraient de mieux caractériser la biodiversité des micro-organismes impliqués dans l'oxydation de l'As(III) et de donner des informations quantitatives sur ces micro-organismes.

6. Conclusions

L'étude présentée ici synthétise les données acquises entre 1995 à 2014 sur la résurgence et fait le bilan d'un pilote de traitement passif de la résurgence.

Le traitement des données de suivi sur les teneurs en Fe et As de 1995 à 2014 ont permis d'observer :

- il existe une corrélation entre le débit d'exhaure et les niveaux piézométriques, quand le niveau de nappe \nearrow le débit \nearrow et inversement ;
- les teneurs en Fe et As ont fortement diminué de 1995 à 2001, elles semblent être stables depuis 2001 ;
- il existe une corrélation entre les niveaux piézométriques et la teneur et débit en As. La montée du niveau conduit à deux phénomènes simultanés :
 - une augmentation du débit d'eau qui entraîne une diminution des concentrations en As par effet de dilution,
 - une augmentation de la masse d'eau qui entraîne une augmentation de la lixiviation donc une augmentation du débit d'arsenic,
- il existe une corrélation entre le niveau de nappe et le rapport des concentrations As(III) et AS(V). La baisse du niveau de nappe entraîne la présence d'arsenic principalement sous forme As(III) ;
- le rapport Fe/As change en 2004. Ce changement est attribué au rebouchage de la galerie qui a entraîné une modification des conditions redox au sein de la galerie. Le rapport change également très ponctuellement fin 2011 (période de 38 jours), ce changement est attribué à une augmentation très brusque du niveau de nappe.

Les résultats sur le pilote présentés dans ce rapport correspondent à une période de suivi de la résurgence de près d'un an et à une période de fonctionnement du pilote de traitement de 7 mois. Il s'agit d'un fonctionnement entièrement passif (pas d'apport d'énergie ni de réactif). Ces résultats démontrent l'efficacité du procédé notamment pour le traitement de l'arsenic et du fer. Avec une surveillance régulière et un temps de séjour adapté (~60 min), on obtient un bon abattement du fer et de l'arsenic (~80 %). Les concentrations en arsenic et en fer dans l'effluent en sortie de P1 sont inférieures aux limites de rejet dans le milieu naturel (respectivement 100 µg/L pour l'arsenic et 3 mg/L pour le fer). En ce qui concerne le manganèse, l'abattement obtenu est beaucoup plus faible mais il permet néanmoins d'atteindre les objectifs fixés par l'arrêté préfectoral, à savoir une concentration en manganèse dans l'effluent inférieure à 1 000 µg/L en sortie de P1.

Ces résultats encourageants permettent d'envisager la mise en place d'une station de traitement basée sur le principe développé dans cette étude. Elle devra être dimensionnée en tenant compte des caractéristiques physiques (débit notamment) et physico-chimiques (concentrations en As, Fe, Mn) de la résurgence.

Pour compléter le dimensionnement de l'installation, la suite de l'étude devra s'intéresser en particulier au traitement de la pouzzolane lorsque celle-ci arrive à saturation.

Par ailleurs, le suivi du pilote n'a pas été assez long pour déterminer le temps de saturation de la pouzzolane. Il faudra donc lors des premières années de fonctionnement de la station de traitement prévoir un suivi régulier de l'installation, d'une part pour évaluer les performances de l'installation en conditions réelles, et d'autre part évaluer le temps de saturation de la pouzzolane.

7. Bibliographie

Battaglia-Brunet F., Dictor M.C., Garrido F., Crouzet C., Morin D., Dekeyser K., Clarens M., Baranger P. (2002) - An As(III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors. *J Appl Microbiol.*, 93, 656–667.

Battaglia-Brunet F., Itard Y., Garrido F., Delorme F., Crouzet C., Greffié C., Joulian C. (2006) - A Simple Biogeochemical Process Removing Arsenic from a Mine Drainage Water. *Geomicrobiology Journal*, 23:3, 201-211.

Dixit S., Hering J. G. (2003) - Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4182-4189.

Emerson D., Giorse W. C. (1992) - Isolation, cultural maintenance and taxonomy of a sheath-forming strain of *Leptothrix discophora* and characterization of manganese-oxidizing activity associated with the sheath. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 4001-4010.

Katsoyiannis I. A., Zouboulis A. I. (2006) - Use of Iron-and Manganese-Oxidizing Bacteria for the combined Removal of Iron, Manganese and Arsenic from Contaminated Groundwater. *Water Qual. Res. J. Canada.*, 41, 117-129.

Lucassou F. (2012) - Étude de l'exhaure et des solutions d'étanchéification des anciens sites de recherché minière de Lopérec et Bodennec (29). Rapport BRGM/RC-61300-FR.

Mariner R., Johnson D. B., Hallberg K. B. (2008) - Characterisation of an attenuation system for the remediation of Mn(II) contaminated waters. *Hydromet.*, 94, 100-104.

Pauwels H., Pettenati M. Greffié C. (2010) - The combined effect of abandoned mines and agriculture on groundwater chemistry. *Journal of contaminant hydrology* 115.

Stumm W., Morgan J.J. (1996) - Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Willey Int., New-York.

Welté B. (2002) - L'arsenic - 4^{ème} Partie. Traitement. *TSM* numéro 5 - 97^e année, 36-45.



Centre scientifique et technique
Service Eau, Environnement et Écotechnologies
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34