



COLLÈGE DE LA PRÉVENTION
DES RISQUES
TECHNOLOGIQUES

BRGM
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
MISSION SERVICE PUBLIC

**l'utilisation du milieu souterrain
pour l'élimination des déchets
hautement toxiques:
aspects techniques et institutionnels**
revue de l'état des connaissances

AVERTISSEMENT

Les opinions techniques présentées dans ce rapport sont de la seule responsabilité du BRGM, et n'engagent en aucun cas le Collège de la Prévention des Risques Technologiques.

M. Barrès
B. Côme
A. Lallemant-Barrès
H. Pauwels

septembre 1991
R 32900

BRGM
SERVICE SOL ET SOUS-SOL
Département Environnement et Risques
B.P. 6009 - Avenue de Concy - 45060 ORLEANS CEDEX 2, France
Tél.: 38.64.34.34

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
RESUME	7
INTRODUCTION	8
1 - LES DECHETS HAUTEMENT TOXIQUES ET LE MILIEU SOUTERRAIN	9
1.1. Position du problème	9
1.1.1. Les déchets hautement toxiques	9
1.1.2. Les différentes options en vue de l'élimination	16
1.2. Le milieu souterrain en tant que réceptacle pour les déchets hautement toxiques	22
1.2.1. Principe de protection de la biosphère..	22
1.2.2. Solutions envisageables	23
1.2.3. Justification intuitive de l'enfouisse- ment	24
1.2.4. Milieux potentiellement adéquats pour l'enfouissement	24
1.2.5. Concept "multi-barrières"	25
1.2.6. Cas particulier de l'injection de déchets liquides	27
1.2.7. Milieux candidats	28
1.2.8. Evaluation de la sûreté	29
1.3. Interaction entre substances toxiques et milieu souterrain	34
1.3.1. Position du problème	34
1.3.2. Les principales réactions chimiques régulant la mobilité des métaux	34
1.3.3. Les principales variables influençant le comportement des métaux	38
1.3.4. Application aux éléments considérés	40
1.3.5. Conclusions et perspectives	41
2 - TECHNIQUES POUR L'ENFOUISSEMENT DES DECHETS HAUTEMENT TOXIQUES	43
2.1. Dépôt en cavités minées	43
2.1.1. Généralités	43
2.1.2. Exemple d'Herfa-Neurode	44
2.1.3. Autres exemples	51
2.1.4. Projet de Varangéville	53
2.1.5. Projet de Wittelsheim (STOCAMINE)	54

	<u>Page</u>
2.2. Dépôt en cavités lessivées dans le sel	54
2.2.1. Généralités	55
2.2.2. Exemples de dépôts (incluant le projet abandonné GEOFIX)	58
2.3. Injection de déchets liquides en formations poreuses profondes	60
2.3.1. Généralités	60
2.3.2. Exemples de rejets	62
3 - ASPECTS REGLEMENTAIRES ET INSTITUTIONNELS	65
3.1. Organisation administrative	65
3.2. Procédures	66
3.3. Implantation d'un dépôt souterrain	68
3.4. Aspects juridiques	69
CONCLUSION	71
REFERENCES	72
ANNEXE :	
Revue : Etude préliminaire du comportement des principaux métaux toxiques en milieu aqueux (rapport R 32271 GCH SGN/91 par H.PAUWELS)	76

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 : Diagramme général de l'élimination des déchets industriels
- Figure 2 : Schéma de principe du confinement "multibarrières" de déchets toxiques en souterrain
- Figure 3 : Réactions et transport des métaux dans le milieu naturel
- Figure 4 : Adsorption des ions métalliques en fonction du pH.
- Figure 5 : Procédure d'autorisation pour le dépôt d'Herfa-Neurode
- Figure 6 : Conditionnement des déchets à Herfa-Neurode
- Figure 7 : Herfa-Neurode : vues de chambres du dépôt en exploitation
- Figure 8 : Schéma de principe du creusement par dissolution monopuits d'une cavité dans le sel gemme
- Figure 9 : Procédé GEOFIX : phase de remplissage des cavités
- Figure 10 : Schéma type d'un puits d'injection.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau 1 : Paramètres toxiques des métaux lourds et autres minéraux toxiques dans les déchets (d'après LAMOREAUX et VRBA)
- Tableau 2 : Critères de toxicité des substances
- Tableau 3 : Liste des substances ou matières toxiques et dangereuses
- Tableau 4 : Liste-type de déchets admissibles dans un projet de stockage contrôlé en mine de sel (extrait du dossier Varangéville)
- Tableau 5 : Principales caractéristiques d'un ouvrage souterrain d'enfouissement de déchets toxiques en cavités minées
- Tableau 6 : Puits d'injection en Allemagne ex-fédérale en 1980.



qualité

INFORMATIONS A NOS LECTEURS

Ce document est un rapport du

BRGM

This document is a report of

BRGM

Dans une bibliographie, ce document doit être cité de la manière suivante :

Barrès M., Côme B., Lallemand-Barrès A., Pauwells H.

L'utilisation du milieu souterrain pour l'élimination des déchets hautement toxiques : aspects techniques et institutionnels - Revue de l'état des connaissances.

Rapport BRGM 32900 ENV 4S 91, 76 pages, 10 figures, 6 tableaux, 1 annexe.

(auteur, année d'édition, titre, nature et numéro du document, nombre de pages, de figures, de tableaux, de planches, d'annexes).

Le BRGM conserve la propriété intellectuelle de ce document et de ses annexes. La reproduction, la recopie ou la communication intégrales ou partielles de ce document, y compris les annexes, sont soumises à autorisation écrite du BRGM

° **BRGM**

All rights reserved. This document, including its annexes, may not be reproduced or copied, in any form or by any means whatsoever, or lent, given or communicated in any way whatsoever, in whole or in part, without the prior written consent of the BRGM.

Le contenu de ce document a fait l'objet d'un contrôle technique

N° du formulaire
AQ0281/AQ106FO

☒

Fiche de contrôle

☐

Fiche de lecture

Rapport n°: 32900 ENV 4S/91

Opération n°:

Contrat n°:

RESUME

Les activités humaines, en particulier l'industrie, produisent chaque année d'importantes quantités de déchets qui, après traitement, valorisation, récupération, laissent inéluctablement subsister des résidus "ultimes", dont certains sont reconnus comme hautement toxiques.

Une stratégie cohérente de gestion des déchets doit assurer la "mise à l'écart" de ces déchets (ultimes) hautement toxiques de telle façon qu'ils soient indéfiniment isolés de la biosphère. L'enfouissement de ces déchets dans les profondeurs de milieux géologiques adéquats est une solution envisageable dans ce but.

Le présent rapport examine principalement les aspects techniques et réglementaires de l'enfouissement souterrain définitif de déchets hautement toxiques, dans l'état actuel des connaissances techniques et de la législation. Comme cette dernière évolue très rapidement, notamment dans le cadre de la construction de l'Europe de 1993, le rapport tient compte de cette évolution prévisible.

Ce rapport a été préparé à la demande du Collège de la Prévention des Risques Technologiques (CPRT) et du Service Public du Service Géologique National du BRGM, et réalisé par les Départements "Environnement et Risques" et "Géochimie" du BRGM.

INTRODUCTION

La prise en compte des déchets résultant de l'activité humaine devient un problème planétaire d'importance majeure. Ayant donné en 1990 et 1991 deux avis sur le stockage des déchets d'origine nucléaire, le Collège de la Prévention des Risques Technologiques (CPRT) a souhaité examiner également le problème du devenir, et en particulier de l'élimination en souterrain, des déchets montrant une toxicité élevée. De par les quantités mises en jeu, et les problèmes sociaux et juridiques posés, les déchets toxiques constituent en effet un sujet d'âpres débats.

A la fin de 1990, le Collège a confié au BRGM la réalisation d'une étude documentaire sur l'utilisation du milieu souterrain pour l'enfouissement des déchets de haute toxicité. Ce mode d'élimination est en effet considéré comme un concept envisageable parmi d'autres. Cette étude devait comprendre :

- un panorama de l'état actuel des aspects techniques et institutionnels liés à ce concept ;
- l'identification d'exemples de réalisation ou de projets ;
- les points positifs et les lacunes à combler, sur les aspects techniques et institutionnels.

L'étude a été réalisée avec financement du CPRT et du Service Géologique National du BRGM. Elle s'est limitée à l'examen de publications disponibles. Le présent rapport, qui la conclut, est organisé en trois parties :

1. L'exposition de la problématique générale "déchets toxiques et milieu souterrain".
2. La revue des techniques envisageables et/ou utilisées pour l'enfouissement de ces déchets.
3. Les aspects réglementaires et institutionnels.

Les conclusions identifient les acquis et les lacunes qu'il serait souhaitable de combler ; bien entendu, des incertitudes persistent, mises en évidence dans ce rapport.

1 - LES DECHETS HAUTEMENT TOXIQUES ET LE MILIEU SOUTERRAIN

1.1. POSITION DU PROBLEME

La loi du 15 juillet 1975, relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux, fait obligation à toute personne qui produit ou détient des déchets, d'en assurer ou d'en faire assurer l'élimination dans des conditions propres à éviter toute atteinte à la santé de l'homme ou de l'environnement (21).

1.1.1. Les déchets hautement toxiques

1.1.1.1. L'échelle du problème

Le 7 février 1991 se tenait à Paris un "Colloque de Lassay" au titre évocateur : "Déchets : les subir ou les maîtriser". Essentiellement consacré à la situation française, ce Colloque a, entre autre, rappelé les chiffres suivants : chaque année la France produit près de 600 millions de tonnes de déchets, dont 150 millions de tonnes de déchets industriels (9). Parmi ces derniers, 18 millions de tonnes de déchets sont dits "spéciaux", car contenant des éléments nocifs en concentration plus ou moins forte. Une catégorie particulière de ces déchets spéciaux est appelée "déchets toxiques et dangereux" ; en raison de leur concentration en éléments nocifs, un contrôle spécifique leur est appliqué. Cette dernière catégorie représente une quantité annuelle de 3 millions de tonnes(2). Jusqu'à une date récente, la France envoyait 2 à 3000 tonnes de déchets "spéciaux" vers le stockage souterrain d'Herfa Neurode en Allemagne.

La coexistence de ces "montagnes de déchets" et des activités humaines traditionnelles (habitat, loisirs, agriculture, industrie) devient un problème de plus en plus intensément ressenti, qui s'inscrit dans les multiples préoccupations environnementales à l'échelle planétaire, dont le "rapport Brundtland" (8) sur le "développement durable" a récemment fourni une expression pertinente. A l'échelle de la Communauté Européenne, plusieurs directives ont concerné ce problème. Parmi ces textes communautaires, on notera :

- la directive 67/548/CEE, sur le contrôle des substances chimiques ;
- la directive 75/442/CEE, sur les déchets et leur élimination, modifiée par la directive 91/156/CCE ;
- la directive 78/319/CEE, sur les déchets toxiques et dangereux ;
- la communication de la Commission au Conseil et au Parlement (SEC[89]934 final) "Stratégie communautaire pour la gestion des déchets".

Ces initiatives ont été relayées au niveau national, notamment en France, par le récent "Plan Vert" pour l'environnement (10). Ce "Plan Vert" s'attache à la règle communautaire des trois R : Réduire la production de déchets, Récupérer et trier, Recycler et valoriser.

Il fixe quelques objectifs chiffrés à échéance de 5 à 10 ans pour les villes de plus de 100.000 habitants, par exemple :

- au moins 15 % de déchets urbains récupérés dans les 5 ans ;
- faire passer le taux de recyclage des matières premières industrielles de 30 % actuellement à 50 % en l'an 2000 ;
- 20 décharges de classe I et un stockage profond ; en effet, conformément aux conclusions du groupe de travail SERVANT sur l'élimination des déchets industriels en France (6), la création en France d'un lieu de stockage (souterrain ou de surface) pour des déchets industriels solides difficiles à traiter mais chimiquement stables, constitue une priorité.
- supprimer les 6000 décharges brutes (non autorisées) ;
- résorber les anciens dépôts internes et friches industrielles contaminées.

Egalement en 1991, l'urgence d'une action vigoureuse dans ce domaine vient d'être tout récemment remise en lumière par le "Rapport sur les problèmes posés par les déchets industriels", élaboré, pour le compte de l'Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, par M. Michel DESTOT, député.

Confirmant les chiffres évoqués au Colloque de Lassay (et mettant en évidence les incertitudes qui parfois les accompagnent), le rapport propose une série d'actions de caractère technique, administratif et législatif, en vue de "réhabiliter" les activités liées aux déchets industriels, y compris leur élimination (27).

1.1.1.2. Caractéristiques des déchets industriels toxiques

On appelle déchets industriels, les déchets résultant des activités et procédés de fabrication et autres opérations (directive CEE 1991).

Les déchets toxiques sont des déchets qui en raison de leur quantité, concentration ou caractéristiques physiques, chimiques ou infectieuses, peuvent entraîner ou contribuer à la mortalité ou à des effets nocifs pour la santé humaine, pour les animaux ou pour les plantes.

Ils posent aussi un risque potentiel pour l'environnement. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), sont particulièrement dangereux pour la santé humaine : l'arsenic, le baryum, le béryllium, le

cadmium, le chrome, le plomb, le mercure, l'argent, le sodium, les asbestes, cyanures, nitrates, nitrites, les alcanes chlorés, alkènes chlorés, les hydrocarbures cycliques, pesticides, chlorobenzènes, phénols, halométhanés.

Il n'existe pas de critère international pour la spécification physique et chimique des déchets toxiques. Les déchets qu'ils soient liquides, semi-liquides ou solides, sont classés en organiques ou inorganiques, selon la nature des polluants qu'ils contiennent.

Les déchets liquides et semi-liquides contiennent les polluants dans la phase liquide, dans des émulsions, ou dans une solution aqueuse concentrée d'une boue : boues de traitement des métaux, ou minières, ou autres.

Les concentrations de certains métaux lourds et éléments toxiques dans les déchets et les paramètres toxiques, sont reportés dans le tableau 1.

Métal ou ses composés exprimés en métal	Concentration dans les déchets mg/l	Concentration létale max. mg/l	Autres effets toxiques
Arsenic	500	5	mutagène, cancérigène
Cadmium	100	1	cancérigène
Chrome VI	500	1	mutagène, cancérigène
Plomb	500	5	cancérigène
Cuivre	500	3,3	
Nickel	134	5	cancérigène, mutagène
Sélénium	100	1	mutagène
Thallium	130	1	cancérigène
Zinc	500	8,4	
Cobalt	130	5	
Molybdène			
Tungstène			
Vanadium	100	1	
Argent	500	5	
Mercurure	20	0,2	
Cyanures	1	0,1 - 17	

Tableau 1 : Paramètres toxiques des métaux lourds et autres minéraux toxiques dans les déchets (d'après LAMOREAUX et VRBA)

En ce qui concerne les déchets liquides organiques toxiques, on comprend : les déchets du pétrole, les hydrocarbures halogénés (solvants), les solvants organiques, les biphényles polychlorés, les pesticides, les phénols, goudrons, déchets de l'industrie des plastiques, des industries pharmaceutiques, cosmétiques, industries du papier, du cuir.

Un déchet présente un risque s'il est inflammable, corrosif, réactif ou toxique.

1.1.1.3. Notion de toxicité

a) Définition

La directive 67/548/CEE sur les substances dangereuses, définit précisément ce que sont :

- les "substances" : éléments chimiques ou leurs composés, comme ils se présentent à l'état naturel ou tels qu'ils sont produits ;
- "très toxiques" : celles qui par inhalation, ingestion, ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques extrêmement graves, aigus ou chroniques, et même la mort ;
- "toxiques" : même texte, les risques étant seulement "graves".

On notera qu'une substance est dite "nocive", dans les mêmes conditions que ci-dessus, lorsqu'elle peut entraîner des risques de gravité limitée.

Enfin, la directive identifie parmi les substances toxiques et/ou nocives, celles qui sont cancérigènes (pouvant produire le cancer ou en augmenter la fréquence), tératogènes et mutagènes.

Enfin, une substance est dite "dangereuse pour l'environnement" (c'est-à-dire : l'eau, l'air, le sol, ainsi que les rapports de ces éléments entre eux, d'une part, et avec tout organisme vivant, d'autre part), si son utilisation présente ou peut présenter des risques immédiats ou différés pour l'environnement.

b) Critères de toxicité pour une substance

La même directive fournit des valeurs chiffrées permettant d'exprimer une toxicité aiguë (entraînant des effets irréversibles très graves, et/ou des effets graves en cas d'exposition prolongée). Ces chiffres proviennent d'expériences sur des animaux (rats, lapins).

On définit deux notions :

- CL₅₀ = Concentration létale 50 % : concentration mortelle pour 50 % des animaux soumis à l'expérimentation (produits administrés par voie respiratoire pendant 4 heures).
- DL₅₀ = Dose létale 50 % : dose mortelle pour 50 % des animaux soumis à l'expérimentation (produits administrés par voie digestive en général).

Les substances sont alors réparties selon le tableau suivant :

Catégorie	Ingestion DL ₅₀ orale (rat) mg/kg d'animal	Pénétration cutanée DL ₅₀ cutanée (rat/lapin) mg/kg d'animal	CL ₅₀ Inhalation, rat mg/litre d'air respiré (pendant 4 h)
Très toxiques	≤ 25	≤ 50	≤ 0,5
Toxiques	25 - 200	50 - 400	0,5 - 2
Nocives	200 - 2000	400 - 2000	2 - 20

Tableau 2 : Critères de toxicité des substances

Il faut cependant noter que cette classification, dérivée de la toxicologie ordinaire, devient rapidement insuffisante dès qu'on tente d'évaluer les risques encourus par des organismes vivants soumis à des environnements contaminés. On entre alors dans le domaine complexe de l'écotoxicologie, où les notions fondamentales sont celles de :

- biodisponibilité : seule une fraction de la substance toxique peut parvenir aux êtres vivants, le reste étant "fixé" sur des supports tels les particules de sol, etc. ;
- dégradabilité : la substance toxique peut être transformée en un produit plus ou moins toxique que la substance-mère (c'est typiquement le cas de certaines molécules organiques) ;
- interactions : des synergies peuvent exister entre divers contaminants présents en même temps dans l'environnement.

Les essais écotoxicologiques, actuellement en pleine évolution, doivent permettre de recommander des concentrations maximales tolérables de certaines substances dans l'environnement (35).

c) Origine et persistance de la toxicité

La toxicité d'une substance peut résulter d'une combinaison chimique de deux éléments inoffensifs pris séparément : c'est le cas de l'ion cyanure, association de carbone et d'azote.

Par contre, la toxicité peut être le fait de la nature même d'un élément chimique ; c'est le cas de nombreux métaux lourds : par exemple, le mercure, le thallium, l'arsenic, sont toxiques seuls et aussi combinés à d'autres éléments. Dans ce dernier cas, la toxicité de l'élément (ou des substances qui le contiennent) reste constante au cours du temps. Il s'agit là d'une différence fondamentale d'avec le phénomène de radiotoxicité accompagnant les éléments radioactifs : cette dernière décroît avec le temps, suite au passage progressif de l'élément radioactif à son isotope stable.

1.1.1.4. Liste des substances toxiques et dangereuses
Déchets toxiques et dangereux

La directive communautaire 78/319/CEE, spécifie les concepts de :

- "déchets" : toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou a l'obligation de se défaire en vertu des dispositions nationales en vigueur ;
- "déchet toxique et dangereux" : tout déchet contenant ou contaminé par les substances ou matières figurant à l'annexe de la directive, de nature, en quantités ou en concentrations telles qu'elles présentent un risque pour la santé ou l'environnement.

L'annexe de la directive fournit la liste des substances prioritaires considérées, reproduit ci-dessous (tableau 3).

On notera néanmoins que les terminologies et classifications ne sont rigoureuses qu'en apparence ; des incohérences et ambiguïtés sur les critères et définitions sont souvent perceptibles, comme le souligne le "Rapport Destot" (27). Ceci ne fait que traduire l'extrême diversité des produits à considérer.

La liste ci-après est composée de certaines substances ou matières toxiques ou dangereuses qui ont été choisies en raison de leur caractère prioritaire.

Tableau 3 : Liste des substances ou matières toxiques et dangereuses

1	L'arsenic ; composés d'arsenic
2	Le mercure ; composés de mercure
3	Le cadmium ; composés de cadmium
4	Le thallium ; composés de thallium
5	Le béryllium ; composés de béryllium
6	Composés de chrome hexavalent
7	Le plomb ; composés de plomb
8	L'antimoine ; composés d'antimoine
9	Les phénols, composés phénolés
10	Les cyanures, organiques et inorganiques
11	Les isocyanates
12	Les composés organo-halogénés, à l'exclusion des matières polymérisées inertes et des autres substances visées dans cette liste ou visées par d'autres directives traitant de l'élimination de déchets toxiques ou dangereux
13	Les solvants chlorés
14	Les solvants organiques
15	Les biocides et les substances phytopharmaceutiques
16	Les produits à base de goudron provenant d'opérations de raffinage et les résidus goudronneux provenant d'opérations de distillation
17	Les composés pharmaceutiques
18	Les peroxydes, chlorates, perchlorates et azotures
19	Les éthers
20	Les substances chimiques de laboratoire non identifiables et/ou nouvelles dont les effets sur l'environnement ne sont pas connus
21	L'amiante (poussières et fibres)
22	Le sélénium ; composés de sélénium
23	Le tellure ; composés de tellure
24	Les composés aromatiques polycycliques (à effets cancérigènes)
25	Les métaux carbonyles
26	Les composés de cuivre solubles
27	Les substances acides et/ou basiques utilisées dans les traitements de surface des métaux.

1.1.2. Différentes options en vue de l'élimination des déchets industriels

1.1.2.1. Généralités

Au sens de la directive 78/319/CEE du 20 mars 1978, relative aux déchets toxiques et dangereux, on entend par "élimination" :

- le ramassage, le tri, le transport et le traitement des déchets toxiques et dangereux, ainsi que leur stockage et leur dépôt sur ou dans le sol ;
- les opérations de transformation nécessaires à leur réutilisation, à leur récupération ou à leur recyclage.

Il existe actuellement trois options pour l'élimination des déchets industriels : le dépôt en surface dans des décharges de classe I pour les déchets solides, l'incinération ou le recyclage de certains déchets solides, le stockage en souterrain, dans des mines, de déchets solides, non encore pratiqué en France. A ces options s'ajoute le rejet par injection dans le sous-sol de déchets liquides. Cette dernière technique, très pratiquée en Allemagne et aux Etats-Unis, est peu pratiquée en France, et en tous cas pas pratiquée pour le rejet de déchets hautement toxiques, les rejets étant sévèrement réglementés par le décret 73-318 du 23 février 1973 et les arrêtés du 18 mai 1975, et du 19 décembre 1979.

De plus en plus, on s'oriente en France comme dans le reste de la Communauté européenne vers les priorités suivantes :

- prévention, par la réduction des quantités de déchets produits ;
- revalorisation (collecte, tri, recyclage) ;
- traitement des déchets résiduels et réduction de la toxicité ;
- élimination des résidus non récupérables, non revalorisables, ou "ultimes".

Ces différentes options sont exposées dans la figure 1.

Dans le cas de la France, les opérations de réduction de tonnages produits, de recyclage, de traitement (inertage, détoxication) devraient permettre de passer des 3 millions de tonnes/an de déchets toxiques et dangereux actuellement recensés, aux quelques dizaines de milliers de tonnes/an de résidus "ultimes", toxiques et inutilisables, justiciables de l'élimination définitive, en particulier par enfouissement souterrain (cf. § 1.2.2 ci-après).

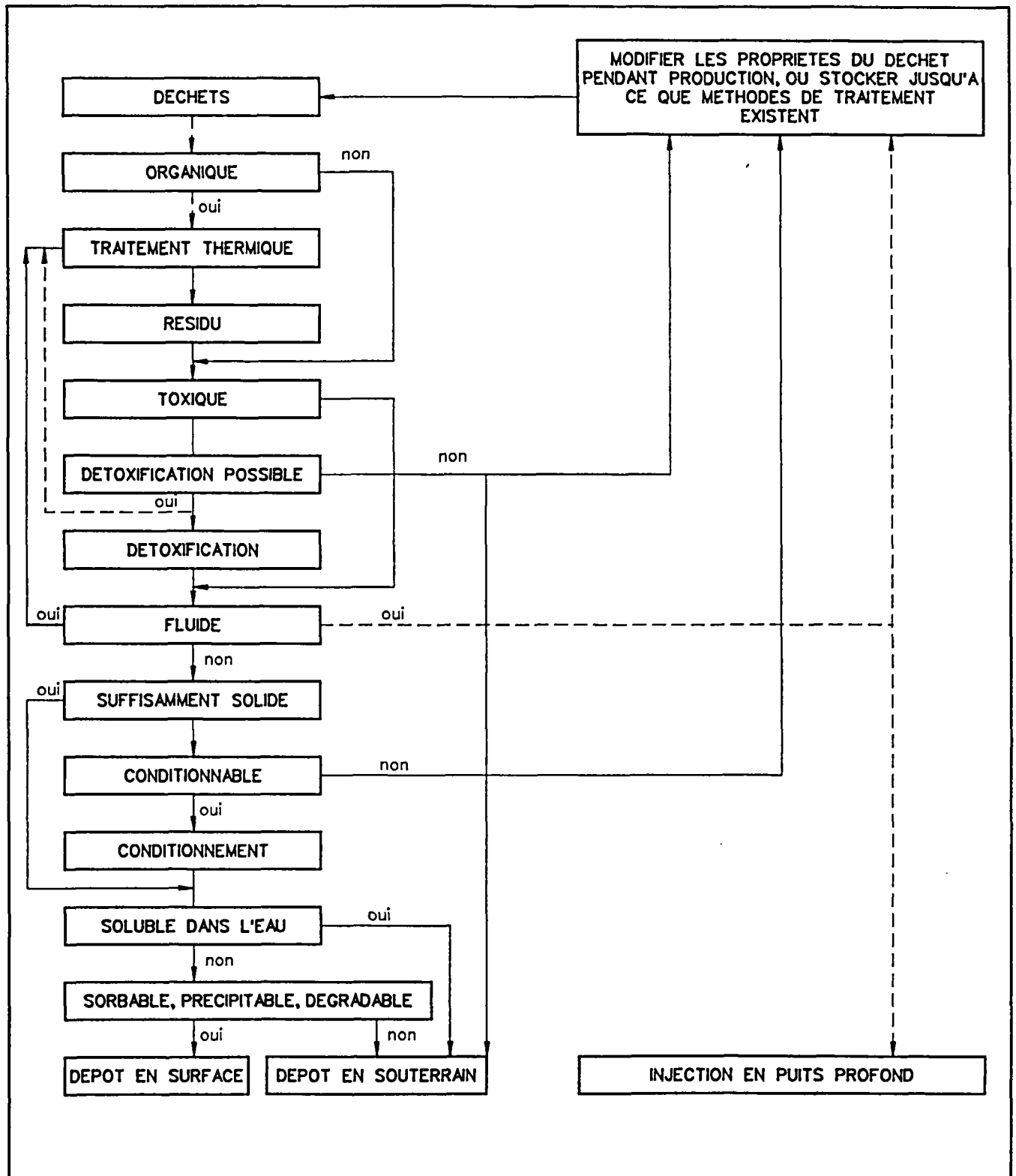


Figure 1 : Diagramme général de l'élimination des déchets industriels (d'après J.DRESCHER [28])

1.1.2.2. Incinération

Les procédés thermiques tels que l'incinération sont appliqués aux déchets qui ne se décomposent pas dans un laps de temps raisonnable, particulièrement les déchets organiques toxiques, et les liquides qui ne peuvent être rejetés. Ce procédé concerne :

- les huiles minérales et synthétiques ;
- les graisses et cires provenant de l'huile minérale ;
- les émulsions et les mélanges de produits, les boues d'huile minérale ;
- les résidus de raffinerie ;
- les déchets de la production d'huile minérale dans les industries du pétrole et du charbon ;
- les solvants organiques halogénés, les mélanges de solvants et autres liquides halogénés ;
- les solvants organiques et autres liquides organiques ne contenant pas de composés organiques halogénés ;
- les peintures et les vernis.

L'incinération permet aussi de réduire le volume des déchets, mais elle engendre des cendres dans lesquelles peuvent se trouver concentrés des éléments toxiques ou nocifs.

1.1.2.3. Mise en dépôt des déchets toxiques et dangereux

La transformation des déchets est, elle même, à l'origine de "déchets de déchets". Ceux-ci ne peuvent être traités en raison de l'inexistence de techniques actuellement disponibles ou pour raisons économiques. C'est également le cas des résidus de traitement des eaux usées, ou de dépollution (48).

Ces résidus "ultimes" ne peuvent être éliminés que par mise en dépôt. Cette dernière peut être réalisée de deux manières :

a) Enfouissement superficiel

L'enfouissement superficiel est constitué par la mise en décharge suivant des modalités qui deviennent de plus en plus contraignantes, sur des sites de plus en plus difficiles à qualifier. Les réglementations existantes et celles qui sont en préparation, ont pour objectif d'assurer la fiabilité à long terme, en ce qui concerne le confinement des déchets et par là même, la sécurité concernant leur impact sur les sols et les eaux. De sorte que ce type d'élimination devra rester limité aux résidus ultimes de toxicité relativement faible et peu hydrosolubles. Seront concernés par cette technique, les déchets non

réactifs, inorganiques, tels que : scories, poussières de procédés métallurgiques, boues minérales, déchets métalliques non ferreux, boues métalliques, autres déchets minéraux, boues d'électrolyse, boues d'hydroxyde métallique, autres oxydes et hydroxydes.

Ces déchets devront être conditionnés, séchés ou rendus inertes avant stockage.

Cette technique d'enfouissement superficiel ne fait pas l'objet de la présente étude.

b) Enfouissement profond

L'enfouissement profond, par la garantie d'isolement vis-à-vis de l'eau, qu'apportent certaines formations géologiques, est apparu approprié pour la mise en dépôt de résidus ultimes ne pouvant être admis en décharge à la surface. Deux grandes techniques peuvent être identifiées :

- enfouissement en cavité ou galerie minée (ou dans une ancienne mine) ;
- enfouissement en cavité lessivée dans le sel.

On peut y adjoindre, moyennant certaines précautions, l'injection en couche aquifère profonde.

On estime que les déchets de haute toxicité, non dégradables, seront stockés en profondeur, ainsi que les déchets contenant des substances solubles. Ce sera le cas notamment des cendres, scories et poussières des usines d'incinération, ainsi que des résidus solides de peinture ou de la métallurgie. A titre d'exemple, le tableau 4 montre la gamme des déchets admissibles dans le projet d'enfouissement de Varangéville. La décision de stocker les déchets en surface ou en souterrain sera prise en tenant compte de la composition chimique, et des quantités, c'est-à-dire du risque potentiel découlant des propriétés chimiques et physiques des déchets, telles que solubilité, transformations minérales, développement des gaz, réactivité avec les barrières.

Ces notions générales seront plus largement développées au § 1.2 ci-après.

Le "stockage temporaire" est distingué soigneusement de "l'enfouissement" définitif. Le "stockage temporaire" sous-entend que le "produit entreposé peut être repris pour être utilisé, traité ou éliminé" (projet de directive CEE). En ce qui concerne les déchets, on parlera en principe d'enfouissement, mais il peut s'agir aussi de stockage à long terme, dans l'hypothèse où les déchets contenant des métaux peuvent constituer des réserves si les matières premières devenaient rares et les techniques de retraitement plus performantes. Cette possibilité est la réversibilité du stockage.

Dans la littérature en langue française, on utilise souvent le terme "stockage" de déchets, ce qui ne signifie pas obligatoirement que les déchets sont récupérables, mais le terme est utilisé dans le sens de mise en dépôt définitif. Conformément au mandat de l'étude, la suite du rapport ne considérera que l'aspect "enfouissement" (définitif) profond de déchets toxiques et dangereux ; on gardera simplement en mémoire qu'une telle installation peut, avant sa fermeture définitive, fonctionner comme un entrepôt (stockage) si on le souhaite.

En France, l'évacuation des effluents par injection, c'est-à-dire par rejet localisé d'effluents liquides par l'intermédiaire de puits de profondeurs variables, pouvant aller jusqu'au forage tubé, est réglementée comme tout fait susceptible d'altérer la qualité des eaux souterraines par la loi du 16 décembre 1964 et le décret 73-218 du 23 février 1973 pris pour son application.

Une autorisation est nécessaire et revêt un caractère exceptionnel. Le rejet ne peut être envisagé que dans des nappes impropres à tout usage à long terme autre que géothermique, ou qui ne sont en communication qu'avec une telle eau.

Les autorisations sont réexaminées tous les quatre ans (circulaire du 28 janvier 1988).

Tableau 4 : Liste-type de déchets admissibles dans un projet de stockage contrôlé en mine de sel (extrait du dossier Varangéville)

<u>1. Déchets minéraux solides de traitements mécaniques et thermiques</u>	
* C 182	Déchets de grenailage
* C 183	Sels de trempe et autres déchets solides de traitements thermiques cyanurés
* C 184	Sels de trempe et autres déchets solides de traitements thermiques non cyanurés
* C 185	Déchets contenant des fibres d'amiante libres ou libérables.
<u>2. Déchets de cuisson, fusion, incinération</u>	
* C 202	Poussières fines et cendres volantes
* C 203	Laitiers, scories, crasses, réfractaires usés
<u>3. Déchets de synthèse organique</u>	
* C 223	Résidus solidifiés de distillation de fabrication
* C 225	Loupés et sous-produits de fabrication issus de synthèse organique, à l'exclusion des eaux-mères de fabrication saline et non saline, de goudrons et bitumes.
<u>4. Déchets minéraux solides de traitements chimiques</u>	
* C 261	Oxydes métalliques résiduels solides
* C 262	Sels métalliques résiduels solides hors alcalins
* C 263	Sels minéraux résiduels solides non cyanurés (sauf C 184)
* C 265	Catalyseurs usés.
<u>5. Déchets de traitement de dépollution et de préparation d'eau</u>	
* C 281	Boues d'hydroxydes métalliques ayant subi un traitement de déshydratation
* C 284	Résidus de décantation, filtration, centrifugation (sauf C 281)
* C 288	Boues de lavage de gaz.
<u>6. Matériaux et matériels souillés</u>	
* C 302	Absorbants, matériaux souillés notamment de produits organiques
* C 303	Absorbants, matériaux souillés uniquement de produits inorganiques
* C 304	Matériels souillés
* C 306	Matériels et matériaux souillés de PCB ou PCT

Tableau 4 : suite

7. Rebuts d'utilisation, loupés, pertes

- | | |
|---------|--|
| * C 321 | Loupés et chutes de fabrication non pris en compte par les rubriques précédentes |
| * C 322 | Piles, batteries et accumulateurs usagés |
| * C 324 | Rebuts d'utilisation de pesticides |
| * C 325 | Rebuts d'utilisation non pris en compte par les rubriques précédentes |
| * C 326 | Déchets chimiques de laboratoires non classables ailleurs du fait de leur conditionnement. |

N.B. : Les codes définissant les différents déchets ci-dessus proviennent de la nomenclature des déchets, éditée par le ministère de l'Environnement, cahier n° 8, 3ème édition, 1989.

1.2. LE MILIEU SOUTERRAIN EN TANT QUE RECEPTACLE (DEFINITIF) POUR LES DECHETS HAUTEMENT TOXIQUES

Enterrer les résidus pour les "mettre hors de vue", ou utiliser des excavations naturelles (grottes, etc.) pour le même propos, est un "réflexe" humain immémorial. Il a cependant fallu attendre le concept récent d'évacuation géologique des déchets radioactifs pour qu'une approche raisonnée soit élaborée à propos de l'utilisation ordonnée du milieu souterrain (12). Par contraste, l'élimination des déchets toxiques non-radioactifs par "mise en terre" définitive n'a finalement fait l'objet que de peu de réflexions. Les paragraphes suivants s'inspirent largement du récent rapport (1989) d'une commission de l'Association Internationale de Géologie de l'Ingénieur (AIGI) sur le sujet (11).

**1.2.1. Choix d'un principe de protection de la biosphère :
"concentrer et confiner"**

Pour réduire ou même annuler l'impact des substances toxiques sur la biosphère, deux stratégies sont, a priori, envisageables : soit diluer et disperser les substances, soit les concentrer et les confiner.

Il est clair que la première stratégie se heurte à de sérieuses difficultés dans le cas des déchets considérés ici :

- La toxicité des substances constituant les déchets envisagés (cf. 1.1.1) impliquerait des facteurs de dilution, dans l'eau par exemple, extrêmement élevés ; ce fait, combiné aux tonnages mis en jeu, nécessiterait des volumes très importants de milieu diluant. Le seul milieu envisageable serait celui constitué par les océans. Or ces derniers font maintenant l'objet d'efforts internationaux de protection pour justement éviter de les transformer en "poubelles", et des conventions internationales interdisent purement et simplement le déversement de déchets en mer (4, 5).

- A la différence de ce qui se produit pour les déchets radioactifs, la toxicité des déchets industriels considérés ici ne décroît pas avec le temps : des composés de mercure par exemple, resteront "éternellement" très dangereux, non seulement pour l'homme, mais aussi pour tous les êtres vivants de la flore et de la faune. Tôt ou tard, les substances toxiques diluées et dispersées finiront par rejoindre une chaîne alimentaire où elles se concentreraient pour, de proche en proche, revenir à l'homme et l'empoisonner. Le tristement célèbre exemple de Minamata (Japon), où un village de pêcheurs fut décimé par les rejets de mercure d'une industrie voisine, fournit une illustration de ce processus.

La stratégie "diluer et disperser" étant donc à éliminer, il ne reste donc plus qu'à concentrer les substances toxiques (par exemple sous la forme des résidus "ultimes" évoqués plus haut) et à les confiner hors d'atteinte de la biosphère.

Il s'agira donc de créer un dépôt de déchets toxiques, c'est-à-dire une surconcentration locale de substances toxiques, mais de façon telle que le système minimise, sinon exclue, tout relargage vers l'environnement.

1.2.2. Solutions envisageables

La panoplie de solutions envisageables peut être dérivée de celles proposées pour l'évacuation des déchets radioactifs (23) ; bon nombre d'entre elles ne résistent pas à l'examen, même sommaire :

- l'envoi dans l'espace de déchets solides (par fusées, satellites, etc.) est à exclure pour des raisons techniques et économiques ; compte tenu des tonnages, il faudrait en effet un nombre de lancements prohibitifs ;
- le dépôt dans les glaces de l'Antarctique est maintenant banni par les conventions internationales (23), et il est peu probable que ces dispositions restrictives soient assouplies dans le futur ;
- le largage de "conteneurs" de déchets toxiques en vue de leur enfouissement dans les sédiments (plus ou moins vaseux) des fonds océaniques est également prohibé par les règlements internationaux (11).

Le milieu continental reste donc le seul candidat raisonnablement envisageable pour l'enfouissement des déchets hautement toxiques.

Afin de définir le niveau de la demande nationale en matière d'enfouissement profond, plusieurs enquêtes ont été menées, notamment par l'ANRED. Elles visaient à cerner les flux régulièrement exportés vers le stockage profond d'Herfa-Neurode (cf. § 2.1.2 ci-après), à recenser les besoins exprimés par les producteurs de déchets, à déterminer les flux réguliers pour lesquels la mise en dépôt profond constituerait une solution réglementairement et économiquement acceptable.

Selon ces enquêtes, 6.500 t/an au démarrage de l'activité semblent un tonnage rapidement accessible. On verra dans la suite que les réalisations et projets actuels envisagent un flux "de croisière" de l'ordre de quelques dizaines de milliers de tonnes de résidus ultimes par an.

1.2.3. Première justification "intuitive" du concept d'enfouissement en souterrain

Le milieu souterrain offre des exemples de "pièges" naturels de substances toxiques, ayant fonctionné pendant de très longues périodes : ce sont les gisements naturels de métaux tels que mercure, plomb, fer, cuivre, et aussi les gisements d'hydrocarbures. Sans rentrer dans le détail, objet de nombreuses études (45), on peut ici faire la différence entre les mécanismes à dominante chimique (précipitation, etc.) ayant abouti à la formation des amas métalliques, et les phénomènes physiques (roches de couverture très peu perméables) à l'origine du piégeage des hydrocarbures. Dans la recherche d'un système de confinement adapté pour des déchets hautement toxiques, on pourra garder à l'esprit ces deux aspects, chimiques et physiques, et éventuellement les combiner de la façon la plus appropriée.

Il sera bien sûr impossible de reconstituer, lors d'un enfouissement de déchets hautement toxiques en souterrain, la totalité des conditions géologiques ayant abouti au piégeage naturel de métaux et/ou d'hydrocarbures ; par contre, suite à une étude détaillée de systèmes judicieusement choisis, il sera toujours possible de s'inspirer de ces conditions naturelles pour concevoir au mieux un système d'élimination en souterrain. On retrouve ici la notion d'"analogues naturels", abondamment développée en vue de l'évacuation géologique des déchets radioactifs (25).

S'il fallait résumer en une formule simple le bien-fondé du concept d'enfouissement souterrain pour déchets toxiques "ultimes", on pourrait donc souligner qu'il ne s'agit, en définitive, que de "remettre en terre ce qui vient de la terre".

1.2.4. Guides préliminaires pour l'identification de milieux potentiellement adéquats pour l'enfouissement

Une remarque s'impose ici, qu'on développera plus largement ultérieurement : l'enfouissement des déchets toxiques semble répondre idéalement aux préoccupations environnementales, en particulier celle de mettre définitivement à l'écart de la biosphère les résidus ultimes de l'activité humaine. Mais de par la toxicité de ces substances, leur enfouissement est lui-même un problème environnemental aux très nombreuses composantes : techniques, économiques, mais surtout sociales et politiques. En particulier, le choix d'un site d'enfouissement cristallisera inmanquablement le fameux "Syndrome NIMBY" (Not in my back yard - n'importe où sauf chez moi). Gardant cette réserve à l'esprit, on peut tenter ici de se limiter aux aspects "géologiques", c'est-à-dire du ressort des Sciences de la Terre, susceptibles de caractériser un milieu souterrain potentiellement adéquat pour l'enfouissement. Là encore, la Commission de l'AIGI (11) a proposé une liste de telles caractéristiques d'adéquation, que l'on passe rapidement en revue ici.

L'existence d'un confinement pour de grandes quantités de déchets toxiques et sa permanence à très long terme, supposent que soient réunies les caractéristiques suivantes :

- stabilité tectonique du milieu (c'est-à-dire en particulier : absence de tremblements de terre), absence de failles et cassures, absence d'activité volcanique ;
- structure simple et aisément "prévisible" par les méthodes d'exploration usuelles (géophysique) ;
- étendue/volume suffisants, fonction du tonnage de déchets à enfouir ;
- absence d'écoulements d'eau souterraine significatifs, ces derniers pouvant à la longue entraîner des substances toxiques : ceci peut résulter d'une très faible perméabilité combinée à de faibles gradients hydrauliques ; en particulier on éliminera les zones sujettes à des circulations d'eau hydrothermales.
A la limite on peut envisager des formations où aucun écoulement d'eau n'a lieu, dont les formations salines sont l'exemple ; il faut cependant s'assurer que la formation saline considérée n'est pas sujette à un processus de dissolution active ;
- minéralogie (i.e. composition chimique de la roche et de l'éventuel fluide qui l'imbibe) appropriée pour le piégeage des éléments toxiques (selon des mécanismes qui seront évoqués plus loin). Plus généralement, la chimie du milieu géologique, encore appelée géochimie, est à inclure dans les éléments d'évaluation.

Comme la notion de confinement évoque fortement celle d'inviolabilité du dépôt, il faut également faire intervenir le fait que l'homme peut exploiter certaines ressources du sous-sol, dont les gisements d'hydrocarbures et les gîtes métalliques déjà évoqués, mais aussi les formations de sel, les aquifères (eau potable), et même la chaleur naturelle des roches profondes (géothermie) ; de telles exploitations, par mines et/ou forages, pourraient, dans le futur et sous réserve que l'emplacement du dépôt soit oublié, remettre en contact les déchets hautement toxiques enfouis et la biosphère.

Un milieu d'enfouissement potentiellement adéquat ne devrait donc pas receler de matières premières exploitables, ni en constituer une ; corollairement, l'emplacement d'un dépôt de déchets ne devrait pas perturber ou limiter l'utilisation de ressources naturelles du sous-sol, ni même hypothéquer l'utilisation future de ces ressources.

1.2.5. Discussion du concept de "système multi-barrières" pour le confinement

Pour les déchets hautement toxiques considérés ici, on a déjà noté que la toxicité ne diminue pas avec le temps : le confinement doit donc être, idéalement, total et définitif, ou en tout cas fonctionner pendant une très longue période.

La "mise en terre" des déchets dans un milieu possédant les attributs précédemment identifiés, semble bien présenter les caractéristiques requises :

- le système ainsi constitué est parfaitement passif et intrinsèquement sûr, c'est-à-dire que, bien conçu et bien réalisé, il garde ses vertus de confinement sans aucune intervention humaine ; à la limite, l'humanité peut oublier l'existence même du dépôt et ne jamais en ressentir les effets. C'est un exemple de "solidarité entre générations", en ce sens que les générations futures n'auraient pas à souffrir des conséquences désagréables des activités actuelles dont bénéficient les générations présentes (ce thème est bien sûr sous-jacent à la notion même de "développement durable" [8]) ;
- corollairement, il n'impose aucune charge "d'entretien" aux générations futures, et il se trouve hors d'atteinte d'activités humaines, telles le sabotage, la destruction volontaire par fait de guerre, etc, qui pourraient induire une dispersion des déchets toxiques à la surface dans le cas d'un édifice, même renforcé, construit au niveau du sol.

La réalisation pratique d'un enfouissement (profond) de déchets hautement toxiques impliquera cependant la "perforation" de l'horizon géologique favorable sélectionné, la mise en place du ou des déchets conditionnés sous une forme manipulable (solide ou liquide destiné à devenir solide) dans les vides ainsi créés, et finalement le rebouchage des vides éventuels restant suite à la mise en place des déchets, de façon à ce que ces perforations ne deviennent pas des "courts-circuits" entre le lieu d'enfouissement et la biosphère. En outre, des procédés tels l'injection de fissures à l'aide de coulis appropriés, permettent de réduire une perméabilité localement élevée à une valeur acceptable (18).

Les composants ci-dessus : conditionnement du déchet, matériau de rebouchage, sont traditionnellement appelés "barrières artificielles" ou "ouvrages", par opposition à la "barrière naturelle" constituée par le milieu géologique-hôte et les formations environnantes. L'ensemble constitue un système multi-barrière de confinement, le fonctionnement de chaque barrière devant limiter ou même rendre impossible tout relâchement de substance toxique vers la biosphère.

Dans la pratique, le conditionnement du déchet lui-même ne saurait être très élaboré ; pour d'évidentes raisons de coût, il y a peu d'incitations à élaborer des matrices très résistantes pour incorporer, en particulier, les résidus "ultimes" déjà évoqués. Le rôle essentiel du confinement doit donc être joué principalement par la "barrière géologique" qui seule peut jouer son rôle de piège sur des durées extrêmement longues, témoins les gîtes métalliques déjà évoqués.

Indépendamment du fonctionnement interne du piège géologique, un certain nombre d'attributs doivent caractériser la "couverture" séparant la biosphère du dépôt souterrain de déchets. Cette dernière doit être en particulier, par l'intermédiaire de cette couverture, à l'abri de perturbations présentes et futures, telles que :

- l'érosion des terrains superficiels ;
- des circulations d'eau souterraines induites par des changements climatiques notables, tel un éventuel "réchauffement généralisé" si ce dernier se réalisait ;
- l'activité humaine, par exemple l'aménagement du sous-sol à des fins urbaines, industrielles, etc. ; cette éventualité n'est pas à écarter si on se réfère à certains projets japonais (33), ou encore l'activité minière évoquée plus haut.

La prise en compte de ces aspects sur un site spécifique conduit au choix de la profondeur acceptable à laquelle on peut enfouir les déchets ; ce facteur est lui-même lié à l'évaluation globale de la sûreté du dépôt, traité ci-dessous (§ 1.2.8).

A ce propos, on notera que le choix d'un site d'enfouissement profond devrait résulter d'un ensemble de considérations liées :

- à la quantité et la nature des déchets à éliminer ;
- au mode d'exploitation du dépôt ;
- aux aspects sociaux et économiques, tels l'utilisation et l'occupation du sol, etc. ;
- et bien entendu à la géologie (au sens large).

Il faut remarquer qu'un inventaire systématique des sites potentiellement adéquats pour ce propos reste encore à faire, au moins en France.

1.2.6. Cas particulier des injections de déchets liquides dans le sous-sol

Le principe de cette solution pour éliminer les déchets liquides est l'injection des déchets liquides, ou sous forme de boues, dans une couche sédimentaire poreuse. Les roches les plus favorables sont les grès, les calcaires et les dolomies. Les critères sont différents de ceux qui sont retenus pour le confinement de déchets solides. Les zones adéquates doivent répondre aux critères géologiques et hydrogéologiques suivants :

- le réservoir ne doit avoir aucune valeur de ressource, ne pas contenir d'eau pouvant être utilisée comme eau potable, ne pas être utilisable pour un stockage d'hydrocarbures ou d'énergie géothermale. Les injections de ce type sont souvent pratiquées dans des nappes d'eaux salées. A noter que la salinité minimale de l'eau autorisant le rejet était de 1 g/l en 1966 aux Etats-Unis, qu'elle est passée ensuite à 5 g/l avec les progrès des techniques de désalinisation, et risque encore d'augmenter ;

- les roches réservoirs et les liquides qu'elles contiennent doivent être compatibles chimiquement avec les déchets injectés ;
- la superficie, le volume et la porosité doivent être suffisamment grands pour accepter une quantité importante de déchets ;
- la roche réservoir doit être uniforme, pas trop hétérogène pour permettre le calcul du comportement des fluides injectés, des pressions d'injection et des réactions possibles fluides-roches ;
- la perméabilité doit être d'au moins 100 à 1000 millidarcies ;
- la zone d'injection doit être limitée sur les côtés, à son toit et à sa base, par des formations dont l'épaisseur et l'imperméabilité constituent des barrières à la migration du déchet à partir de la zone de rejet ;
- la roche réservoir doit être localisée dans une zone de faible activité sismique dépourvue de failles et de volcanisme ;
- le gradient hydraulique doit être connu pour que l'on puisse déterminer la direction d'écoulement.

1.2.7. Milieux géologiques potentiellement adéquats pour l'enfouissement de déchets solides hautement toxiques

Une application préliminaire des "critères" généraux de confinement exposés plus haut permet d'abord d'éliminer certains milieux géologiques qui, à l'évidence, peuvent difficilement satisfaire les exigences souhaitables. En particulier, des milieux sujets à des écoulements d'eau souterraine intenses ne semblent pas appropriés : c'est le cas de formations calcaires karstifiées, d'horizons sédimentaires à forte perméabilité et aquifères : sables, grès poreux (que l'eau en soit ou non potable n'a guère d'importance à ce stade), de roches dures mais fracturées, aux fractures conductrices d'eau (granites, gneiss superficiels, etc.), des roches d'origine volcanique fracturées et/ou perméables (basaltes, laves poreuses, etc.).

Peuvent par contre être considérés comme favorables a priori (sous réserve de l'évaluation complète de la sûreté du dépôt, cf. § 1.2.8), les milieux à faible perméabilité, telles les couches argileuses et marneuses profondes et peu perméables (se pose alors le problème d'y réaliser des excavations stables), l'anhydrite, les roches dures très peu fracturées tel le granite à une profondeur suffisante (18) ; les formations salines apparaissent idéales à première vue, mais ce point doit être nuancé.

Le sel en couche ou en dôme est effectivement le milieu naturel qui se caractérise par l'absence d'écoulement de fluides (ou tout au moins l'absence d'écoulements mesurables pendant les durées ordinaires d'investigation) ; d'autre part, la présence même du sel, roche soluble dans l'eau, indique que l'ensemble du système formé par le sel et les formations voisines n'a subi que des écoulements très faibles ou inexistants pendant des durées considérables. Cette solubilité du sel le

rend néanmoins vulnérable aux dissolutions que pourraient induire la réalisation "maladroite" d'un dépôt : puits d'accès mal cuvelés, noyage accidentel, etc.

La logique économique de l'enfouissement conduit judicieusement à envisager comme lieu de dépôt final des excavations existantes : mines, cavités aménagées, etc. Dans le cas du sel, on retombe sur les considérations précédentes. Pour d'autres milieux (exemple hypothétique : une mine métallique profonde sous couverture argileuse épaisse), c'est l'ensemble du système "horizon-hôte + couverture" qu'il faut alors examiner ; on éliminera bien sûr les mines existantes affectées d'importantes venues d'eau.

L'étude du système d'enfouissement, envisagé sur un site spécifique, c'est-à-dire l'évaluation de la sûreté, permet de déterminer l'adéquation ou l'inadéquation de ce site. Bien entendu, seule une phase préalable de caractérisation détaillée du site (relevés géologiques, mesures hydrogéologiques, etc.) permettra d'acquérir les données nécessaires à cette évaluation.

1.2.8. L'évaluation de la sûreté d'un système d'enfouissement

Parmi les nombreux "critères" (techniques, économiques, sociaux, etc.) permettant d'apprécier l'acceptabilité d'un dépôt souterrain de déchets hautement toxiques, un élément clé est la détermination des nuisances (ou détriments, ou préjudices) que ce dépôt serait susceptible de provoquer aux biosystèmes voisins ; cette détermination des conséquences n'a de sens que si on peut la comparer à des "nuisances tolérables", lesquelles peuvent résulter de normes ou prescriptions réglementaires. Le projet de dépôt sera qualifié d'acceptable si, pour les biosystèmes considérés (incluant les groupes humains), et quel que soit le temps considéré, on a :

$$\left. \begin{array}{l} \text{détriment} \\ \text{nuisance} \\ \text{préjudice} \\ \text{dommage} \end{array} \right\} \text{ induit(e)} \leq \left. \begin{array}{l} \text{détriment} \\ \text{nuisance} \\ \text{préjudice} \\ \text{dommage} \end{array} \right\} \text{ admissible}$$

Les ingrédients de cette évaluation de la sûreté sont maintenant passés en revue.

- Les composants du système : il faut bien sûr que soient définis et spécifiés (figure 2) :

- . le/les déchet(s) : inventaire, nature, conditionnement (fûts, etc.), les quantités et les flux, les moyens d'acheminement (camions, trains) ;
- . le compartiment "géosphère" : les caractéristiques du site : l'horizon géologique-hôte choisi, son voisinage géologique, la situation hydrogéologique générale, etc., l'arrangement du dépôt : vides existants ou spécialement créés, puits d'accès ou descenderies, ventilation, etc. et plus tard : matériaux de rebouchage des vides ;

- . le compartiment "biosphère" : les eaux de surface, le sol et ses usages, la flore et la faune, les établissements humains et leurs activités.
- Les étapes de l'évaluation de sûreté : deux périodes sont à distinguer selon la nature des opérations liées au fonctionnement du dépôt :
 - . La phase d'exploitation, c'est-à-dire avant la fermeture définitive du dépôt : il faut alors prendre en compte l'impact du chantier sur le milieu naturel ; la sûreté des travailleurs et de la population voisine vis-à-vis des accidents éventuels (transports, bruits, conteneurs défectueux, rejet d'eaux "industrielles", etc.), est du ressort d'une étude d'impact traditionnelle s'appliquant à une installation classée. On citera en particulier :

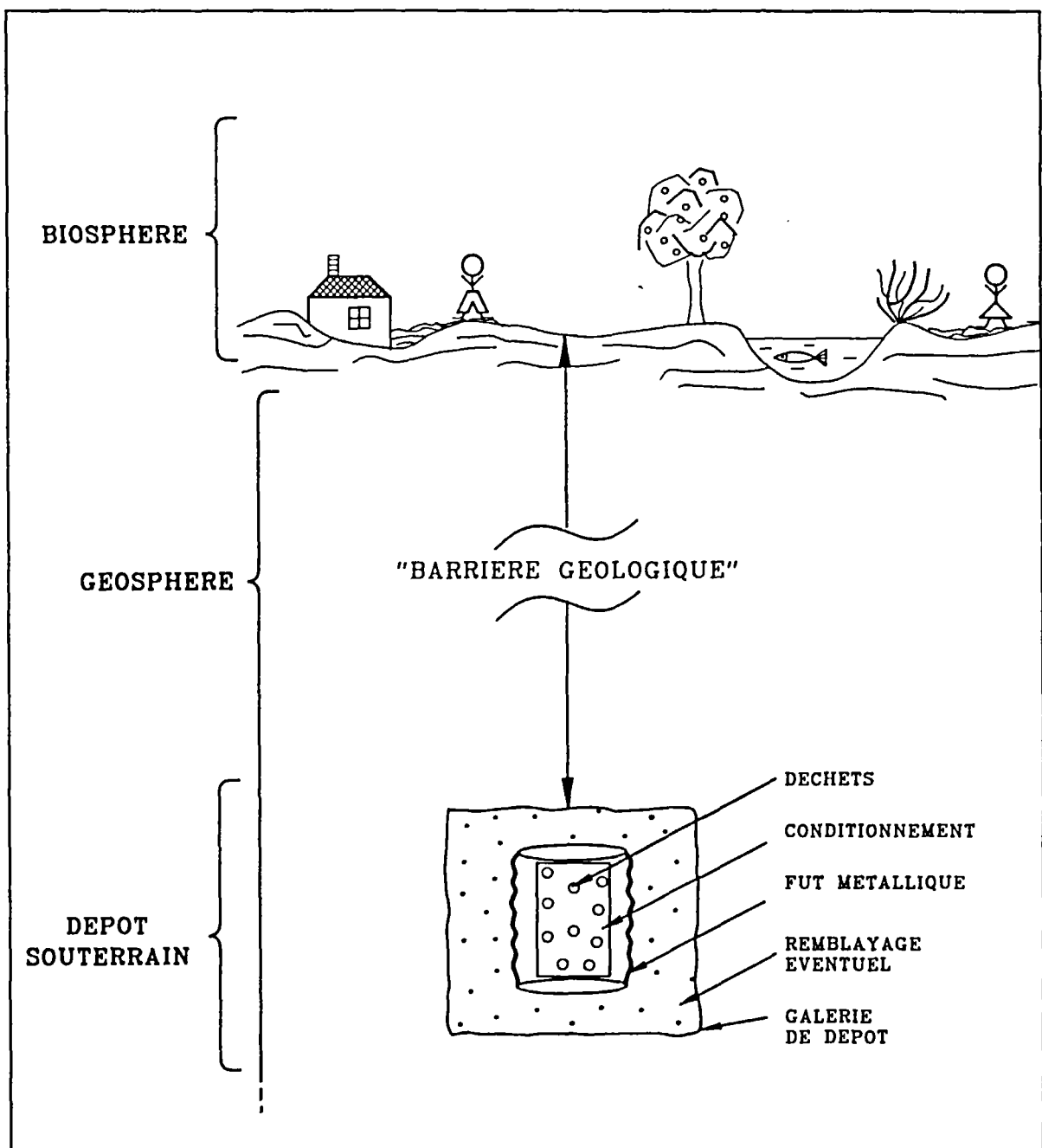


Figure 2 : Schéma de principe du confinement "multibarrières" de déchets toxiques en souterrain

- la loi n° 76-663 du 19/07/1976, relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, et le décret d'application n° 77-1133 du 21/09/1977 qui institue l'étude de dangers.

Une installation classée peut être "les usines, ateliers, dépôts, chantiers, carrières, installations fixes, patrimoines" ;

- la directive européenne 82-501 CEE du 24/06/1982 dite "Directive Sévés" traitant des risques majeurs (16).

A ce stade, les aspects tels que la stabilité des édifices souterrains sont primordiaux (41).

- . La phase "après fermeture", c'est-à-dire une fois que les vides subsistant dans le dépôt auront été rebouchés de façon à reconstituer au mieux l'intégrité de la formation réceptrice. Il s'agit alors de réaliser une étude (prévisionnelle) du confinement apporté par le milieu géologique.

Faute de l'existence d'un tel dépôt, au moins en France, et vu l'absence de "règles de l'art" applicables en ce domaine, force est de se rapporter à la procédure utilisable, et déjà utilisée à l'étranger pour les dépôts et projets de dépôts pour déchets radioactifs, en gardant à l'esprit une différence essentielle : la toxicité (chimique) des déchets considérés ici ne décroît généralement pas avec le temps (12). On notera que des réflexions analogues sont menées, au niveau européen, à propos des risques aux populations induits par des sols pollués, accidentellement ou suite à d'anciennes activités industrielles (15).

L'analyse du fonctionnement du système permet d'identifier un ou des scénarios de relargage de matières toxiques : par exemple, une circulation d'eau souterraine, même très faible, peut à la longue (et ce peut être très long) corroder les éventuels fûts dans lesquels sont conditionnés les déchets ; cette eau peut se charger en éléments toxiques, dissous ou sous forme particulaire, et les transporter progressivement mais très lentement à distance du dépôt. En route, ces solutions ou particules peuvent "interagir" avec le milieu géologique-hôte selon des phénomènes physiques (filtration par les pores minuscules où l'eau circule) ou chimiques (combinaison d'un polluant, par exemple un métal, avec le substrat rocheux). L'eau souterraine polluée peut parvenir à la surface du sol sous forme de source, ou déboucher dans un fleuve ou lac qui lui-même peut constituer une source d'eau pour arrosage des plantes ou l'approvisionnement en eau potable d'une communauté humaine. Dans le compartiment "biosphère", on peut envisager des "chemins" selon lesquels la ou les substances toxiques arrivent jusqu'à l'homme, et, au moins en théorie, calculer une quantité ou dose de telles substances absorbées par un individu ou un groupe d'individus. La comparaison de la dose ou quantité parvenant à l'homme, et des doses ou quantités fixées comme seuils admissibles pour la santé, permet de juger du danger, ou de l'absence de danger, auquel est exposée la biosphère. En retour, la conception du dépôt peut être adaptée de manière à minimiser les éventuels relargages de substances toxiques.

Cette modélisation "idéale", où chaque maillon de la chaîne de transport du dépôt vers l'homme serait modélisable et quantifiable, se heurte en réalité à plusieurs difficultés :

- la variabilité intrinsèque des systèmes géologiques naturels rend délicate la modélisation de ces derniers et nécessite une caractérisation détaillée du site ;
- certains processus physico-chimiques sont encore mal connus ; ce domaine devrait néanmoins rapidement bénéficier de l'effort de recherche en cours ;
- si les phénomènes de transport sont très lents (ce qui est la situation que l'on envisage), tout polluant ne pourra parvenir dans la biosphère qu'après des milliers, voire des dizaines de milliers d'années. Une prévision concernant le mode d'occupation du sol voisin du dépôt, les habitudes alimentaires des populations, etc., relève alors largement de l'hypothèse.

La tentation devient alors grande de "pondérer" les conséquences par les probabilités d'obtention de ces conséquences, c'est-à-dire de calculer un risque entraîné par la présence du dépôt ; cette amélioration est bien sûr limitée par la possibilité d'attribuer des probabilités à des événements (géologiques) et à leurs éventuelles combinaisons. Il faut garder à l'esprit que tout calcul de "dose" de substance toxique provenant du dépôt, à une éventuelle population future, est probablement le maillon le plus délicat de toute la chaîne. Une façon de s'affranchir de cette difficulté serait d'évaluer au mieux le relargage éventuel de substances toxiques par le dépôt, et de comparer ce flux à celui des substances analogues ou identiques (exemple : métaux) que pourrait relarguer le sol et le sous-sol voisins par les processus dits "naturels", c'est-à-dire en clair, comparer le relargage du dépôt au "bruit de fond" géochimique naturel.

On pourrait ainsi faire l'économie d'un compartiment plutôt épineux des études de sûreté ; mais l'évaluation rigoureuse des flux, naturels et artificiels, nécessite en contrepartie la compréhension fine des mécanismes de fixation/relargage de substances toxiques par les milieux géologiques. On notera que cette approche a été préconisée pour juger de la pollution induite par des exploitations minières (39) et aussi proposée comme "étalon de mesure" de remplacement, dans le cas de dépôts de déchets radioactifs (45).

De telles études de sûreté d'un dépôt à long terme doivent donc mettre l'accent sur le rôle fondamental joué par l'interaction entre substance toxique et le milieu géologique-hôte, que cette interaction soit physique, chimique, ou une combinaison des deux.

Bien plus que de "barrière géologique", la géosphère (c'est-à-dire les milieux géologiques entourant le dépôt souterrain) devrait être qualifiée de "filtre géochimique", et c'est en définitive sur l'efficacité de ce filtre que doit se juger la sûreté d'un enfouissement souterrain de déchets toxiques.

On remarquera pour terminer, qu'il ne semble pas encore exister, dans le cas des déchets toxiques, d'études de sûreté réalisées selon le principe ici évoqué. C'est pourquoi, à défaut d'exemple rigoureusement étayé, on donne ci-après, un aperçu sur la quantification des interactions entre substances toxiques et milieux géologiques.

1.3. INTERACTIONS ENTRE SUBSTANCES TOXIQUES ET MILIEUX (GEOLOGIQUES) SOUTERRAINS

1.3.1. Position du problème

On a vu plus haut que les résidus "ultimes", candidats à l'enfouissement en milieu souterrain, seraient essentiellement constitués de, ou chargés en, métaux lourds et composés de ces métaux. En effet, les composés organiques toxiques sont destinés à être incinérés, et les déchets susceptibles de se décomposer ou de libérer des gaz ne seront pas admis en souterrain.

En outre, on peut envisager, de manière pessimiste, que ces résidus chargés en métaux lourds finissent peu à peu par se dégrader et relarguent les métaux considérés, éventuellement sous forme de solution ou de particules, dans l'eau souterraine très légèrement mobile. Au bout d'un certain temps, ces éléments emportés par l'eau arriveront dans le milieu géologique-hôte non perturbé par la présence du dépôt ; ce seront alors les conditions géochimiques de ce milieu (présence ou absence d'oxygène, composition du substrat rocheux et de l'eau qui l'imprègne, etc.) qui gouverneront le comportement du métal considéré (on peut dire, de manière imagée, que la substance toxique aura totalement "oublié" sous quelle forme elle se trouvait dans le déchet).

Pour illustrer le rôle des conditions naturelles du milieu souterrain sur le comportement de substances toxiques, on considère ici les principaux métaux lourds reconnus comme toxiques et dangereux : le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le nickel (Ni), l'étain (Sn), le cuivre (Cu).

Les paragraphes qui suivent, sont un résumé d'une étude complète, donnée en Annexe.

On remarquera qu'un choix judicieux de "barrières artificielles", en particulier le ou les matériaux de rebouchage des vides d'un dépôt, pourrait permettre d'améliorer la performance du milieu géologique-hôte.

1.3.2. Les principales réactions chimiques réglant la mobilité des métaux

De par les réactions chimiques qui peuvent les affecter, les métaux, dans le milieu géologique, peuvent être dissous dans l'eau et se présenter sous forme d'ions métalliques libres, ou être complexés avec d'autres ions présents dans la solution. Ils peuvent également être précipités et ainsi former un minéral, ou être adsorbés à la surface de

particules solides. La figure 3 indique par quel mécanisme le métal est transporté selon la forme dans laquelle il se trouve. On voit également sur cette figure que les différentes formes sont étroitement liées les unes aux autres.

a) La formation de complexes

Les métaux lourds réagissent avec les autres espèces en solution pour former de nouvelles espèces dissoutes. On qualifie ce phénomène de "réaction de formation de complexes".

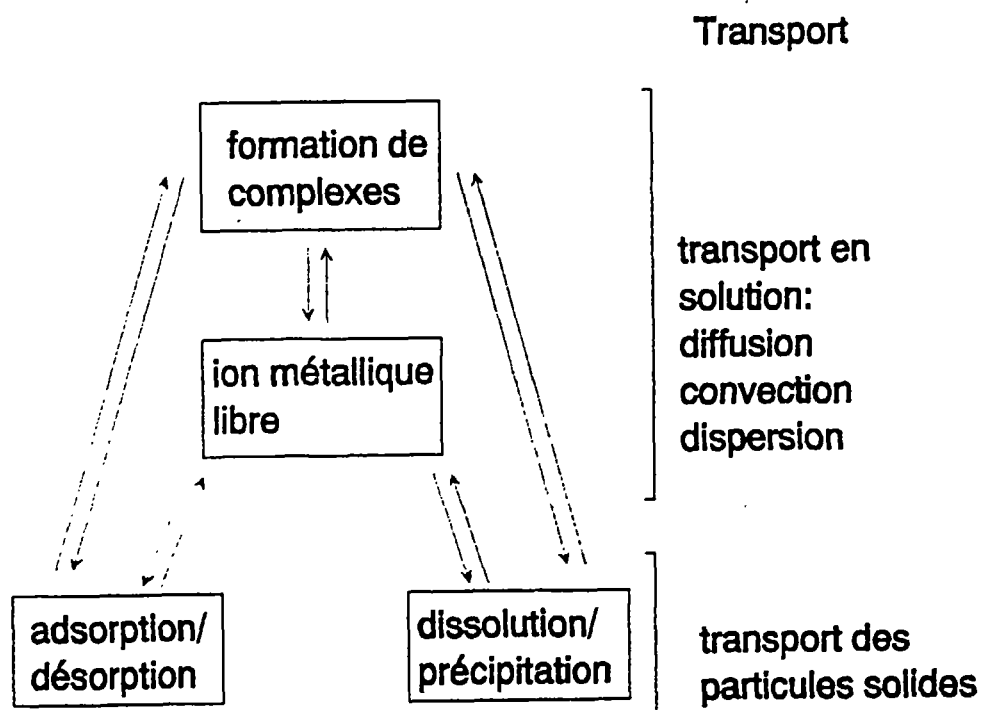


Figure 3 : Réactions et transport des métaux dans le milieu naturel

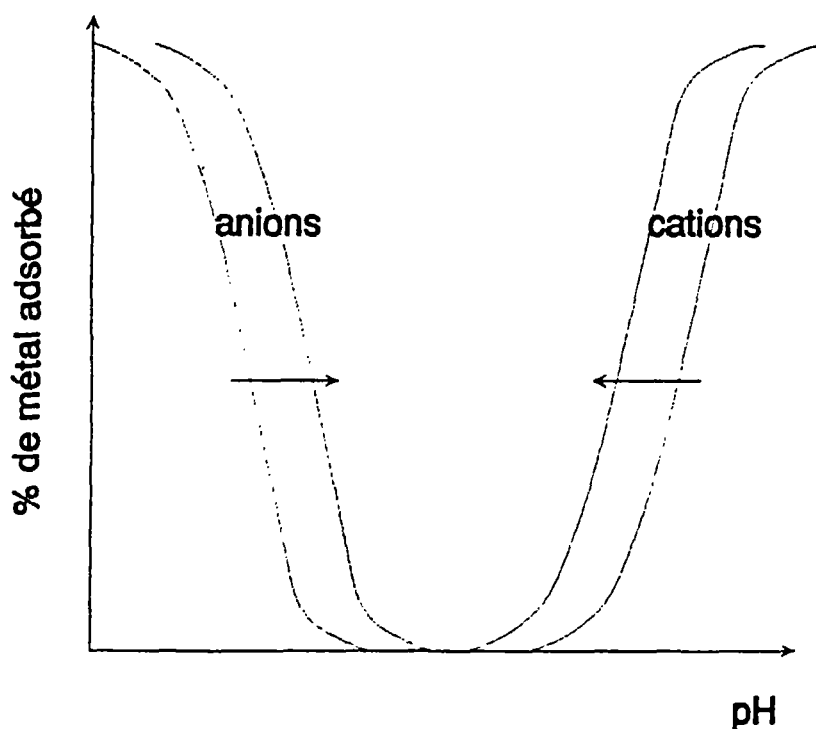


Figure 4 : Adsorption des ions métalliques en fonction du pH.
flèche : adsorption croissante

Les principaux agents complexants sont les chlorures, les fluorures, les sulfates, les sulfures, les bicarbonates et les composés organiques. Les complexes formés sont plus ou moins stables selon le métal. Ils peuvent être cationiques (chargés positivement), anioniques (chargés négativement) ou être neutres.

La spéciation du métal en milieu aqueux est la distribution du métal entre ses différents complexes. La concentration en solution aqueuse représente la somme de ces espèces.

Par exemple, dans l'eau de mer, la concentration totale moyenne en plomb est de 2,07 nanogrammes par kilogramme d'eau ; mais il n'y aurait qu'environ 0,06 nanogrammes de ce métal sous forme d'ion libre.

Pour un métal donné, la formation des complexes dépend de la composition totale de la solution dans laquelle il se trouve :

- elle dépend de la concentration en chacun des agents complexants. On observe qu'aux faibles teneurs en chlorures, le métal est présent en solution sous forme d'ion métallique libre, puis lorsque la teneur en chlorures augmente, il se trouve être complexé. Cependant, il faut remarquer que le taux de complexation du métal ne croît pas régulièrement avec la teneur en chlorures. C'est seulement au-delà d'un certain palier que la complexation se produit, puis très rapidement la totalité du métal est complexé ;
- la formation de complexes dépend aussi de la concentration des autres métaux dans la solution. Ils vont aussi former des complexes et ainsi diminuer la quantité d'agents complexants disponibles ;
- et pour terminer, les réactions de formations de complexes dépendent, comme les autres réactions chimiques, de la température du milieu.

Les conditions de formation des complexes ne sont pas identiques pour tous les métaux. Certains restent préférentiellement à l'état d'ion métallique libre, alors que d'autres sont, dans les mêmes conditions, fortement complexés. Certains agents complexants forment des composés très stables avec un métal donné alors qu'ils sont inertes vis-à-vis d'un autre métal.

Ainsi il apparaît que pour calculer la spéciation d'un métal, il est nécessaire de connaître la composition totale de la solution.

Dans le cadre de l'enfouissement de déchets toxiques, le calcul de la spéciation est nécessaire pour deux raisons :

- pour prévoir les réactions qui peuvent affecter le métal (dissolution/précipitation, adsorption/désorption) et donc sa mobilité. En effet, la formation de complexes a tendance à cacher

la présence du métal dans la solution (la proportion d'ions métalliques libres diminue) et ainsi à augmenter la solubilité du métal vis-à-vis des phases minérales qui peuvent se former ;

- et d'autre part, parce que la complexation du métal avec des constituants minéraux ou organiques réduit sa toxicité, l'ion métallique libre étant l'espèce la plus toxique.

b) Les réactions de dissolution-précipitation

Il s'agit de réactions faisant intervenir les espèces dissoutes et des espèces solides. Selon la composition de la solution, un minéral peut se dissoudre ou précipiter.

Ces réactions dépendent de la composition totale de la solution et de la température.

La formation de complexes augmente la solubilité des métaux puisque dans ce type de réaction, c'est l'ion métallique libre qui intervient.

Les réactions de dissolution ou de précipitation sont rarement instantanées.

c) L'adsorption des métaux à la surface des solides

Ce type de réactions, comme le précédent, fait intervenir des espèces dissoutes et des espèces solides.

Les ions présents en solution peuvent se fixer à la surface des solides. Lorsque le solide est mal cristallisé, sa surface totale (ou surface spécifique) devient très grande. La fixation des ions est alors un processus important qui règle la composition des ions en solution.

L'adsorption des complexes d'un métal peut être plus efficace ou moins efficace que celle de l'ion libre du métal. Cela dépend du métal, du complexe et de la nature de la phase adsorbante.

Différentes phases sont connues pour adsorber les métaux lourds : la silice, les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse, la calcite, les minéraux argileux : montmorillonite, kaolinite, et la matière organique.

Comme les réactions précédentes, l'adsorption est une réaction réversible. Lors d'un changement des conditions chimiques du milieu, les métaux peuvent être désorbés de la surface des solides.

1.3.3. Les principales variables influençant le comportement des métaux

On a vu que le comportement des métaux lourds est essentiellement réglé par trois types de réactions :

- les réactions de formation de complexes,
- les réactions de dissolution/précipitation,
- les réactions d'adsorption/désorption.

La composition chimique de la solution joue un rôle prépondérant dans la réalisation de ces réactions. Certaines variables sont plus importantes que d'autres. C'est leur influence qui est abordée dans ce paragraphe.

a) Le pH

Il s'agit d'un paramètre important qui détermine les réactions en solution.

Ainsi, la spéciation d'un métal varie avec le pH. Par exemple, dans une eau de rivière, à pH = 6, le cadmium est essentiellement sous forme d'ion libre ; alors qu'à pH = 9, les deux espèces prédominantes sont l'ion libre et le complexe des carbonates.

Le pH influe aussi sur les réactions de dissolution-précipitation. Selon sa valeur, certains minéraux sont plus ou moins solubles.

Parmi les minéraux des métaux lourds que l'on doit ici prendre en compte, ceux dont la solubilité dépend du pH sont essentiellement les carbonates, les sulfures, les phosphates et les minéraux argileux.

Les réactions d'adsorption dépendent aussi du pH. Un exemple type d'adsorption en fonction du pH est représenté par la figure 4. Les cations s'adsorbent plus facilement quand le pH augmente ; au contraire, l'adsorption des anions diminue avec le pH.

Compte tenu de l'influence du pH sur la formation des espèces complexées, l'adsorption des métaux dans les eaux naturelles où plusieurs agents complexants sont présents est plus compliquée. Ainsi, la courbe d'adsorption en fonction du pH peut être irrégulière.

Quelle que soit la réaction chimique (complexation, dissolution, adsorption), l'effet du pH n'est pas régulier : dans certaines gammes de pH, un changement de ce dernier n'induit que d'infimes variations du comportement des métaux, alors que dans une autre gamme, une petite variation du pH peut entraîner d'importantes modifications de la solubilité et de la mobilité de ces métaux.

b) Les conditions d'oxydo-réduction ou redox

Certaines espèces chimiques ont la possibilité de transférer entre elles des électrons. Elles ont alors la particularité d'exister en solution sous différentes formes appelées "degré d'oxydation". C'est le cas de certains des métaux étudiés.

Puisque la charge de l'ion métallique libre varie selon le degré d'oxydation du métal, on comprend aisément que les processus décrits au paragraphe précédent dépendent des conditions redox ; les réactions de formation de complexes, les réactions de dissolution-précipitation et les réactions d'adsorption/désorption diffèrent avec le degré d'oxydation du métal.

La solubilité et la mobilité des métaux sont aussi très liées aux conditions redox indépendamment du degré d'oxydation du métal. Les métaux qui ne peuvent exister que sous un seul degré d'oxydation voient leur mobilité affectée par les conditions redox, puisque leur comportement reste intimement lié à la chimie globale du système dans lequel ils se trouvent. Par exemple, la galène (sulfure de plomb) peut exister en présence de sulfures, c'est-à-dire en conditions réductrices. Une arrivée d'oxygène dans le milieu entraîne l'oxydation des sulfures, la dissolution de la galène et une mise en solution du plomb.

Le comportement des métaux lourds est aussi très lié à la chimie du fer et du manganèse, puisqu'ils ont souvent tendance à s'adsorber ou à coprécipiter avec les oxydes (ou oxyhydroxydes) de fer et/ou de manganèse. Or, la chimie de ces deux éléments est très dépendante des conditions redox. Lorsque les conditions deviennent réductrices, les oxydes de fer et de manganèse peuvent être dissous et ainsi libérer les métaux lourds qui leur étaient associés. Inversement, l'oxydation du fer ou manganèse induit la précipitation d'oxydes qui entraînent les métaux lourds et ainsi réduit leur mobilité.

c) Les chlorures

Comme on l'a vu à plusieurs reprises, le comportement des métaux lourds est très lié à la chimie globale du milieu dans lequel ils se trouvent. On a constaté l'influence des agents complexants, du fer ou du manganèse.

On pourrait étudier d'autres espèces chimiques. Cependant, il paraît utile de préciser l'influence des ions chlorures puisque certains fluides en sont très riches ; ceux qui circulent à travers des zones salifères peuvent acquérir des concentrations très élevées en chlorures. La présence de chlorures dans les solutions tend à rendre les métaux plus solubles. Ceux qui forment des chlorocomplexes voient leur solubilité augmenter lors des réactions de dissolution/précipitation puisque les chlorures ont alors tendance à cacher la présence du métal dans la phase aqueuse. De même, les complexes des chlorures s'adsorbent, dans l'ensemble, moins facilement que l'ion métallique libre.

Cependant, les espèces qui ne forment pas de chlorocomplexes sont elles aussi souvent plus solubles vis-à-vis des phases minérales lorsque la concentration en chlorures augmente. Ceci est dû au fait que l'eau doit rester électriquement neutre et donc que des concentrations élevées en anions imposent des teneurs élevées en cations. Il résulte une augmentation de la solubilité des espèces présentes sous forme cationique. Par contre, si l'espèce majoritaire du métal est un complexe anionique, l'augmentation de la concentration en ions chlorures réduit la solubilité du métal.

1.3.4. Application aux éléments considérés

Si l'on examine le comportement en milieu aqueux des huit métaux lourds : Cd, Ni, Cu, Pb, Hg, As, Sn et Cr, on constate que de l'un à l'autre, les réactions chimiques qui les affectent sont différentes (voir Annexe). Il est cependant possible de déceler des particularités communes parmi certains d'entre-eux.

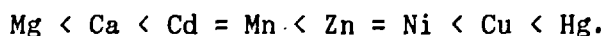
Les éléments qui présentent en solution plusieurs degrés d'oxydation sont le cuivre, l'arsenic, le chrome, l'étain, et dans une moindre mesure, le mercure. La chimie de ces éléments est donc très dépendante des conditions redox.

Les métaux que l'on peut rencontrer, au moins dans les eaux diluées de surface, sous forme d'ion métallique libre, sont le cadmium, le nickel, le cuivre et le plomb.

Les éléments qui forment les chlorocomplexes très stables sont le plomb, le mercure, le cadmium et le cuivre monovalent. Dans les solutions salées, la solubilité de ces éléments peut alors être élevée. La stabilité des chlorocomplexes de nickel est beaucoup plus faible. Le cuivre divalent, l'arsenic, le chrome et l'étain, sont généralement peu, voire pas du tout, associés aux ions chlorures dans le milieu naturel.

Des composés organométalliques peuvent se former avec l'étain, l'arsenic, le mercure et de façon plus restreinte avec le plomb. Ces composés ont tendance à augmenter la mobilité du métal.

Les métaux s'associent aux acides humiques ou fulviques. On peut classer certains d'entre eux par ordre de stabilité croissante des complexes formés :



Le calcium et le magnésium forment des composés moins stables que les quatre métaux considérés avec les acides humiques et fulviques, cependant lorsque leur concentration augmente, il y a compétition et la proportion de complexes métaux lourds-acides organiques peut être largement affectée. Les complexes du plomb avec ces composés sont aussi très stables. L'arsenic et le chrome peuvent aussi s'associer à la matière organique.

En ce qui concerne l'adsorption des métaux à la surface de particules minérales ou organiques, il est possible de classer cinq d'entre-eux par ordre d'adsorption croissante : $\text{Cd} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Hg}$.

L'étain, l'arsenic et le chrome s'adsorbent aussi très facilement et leur concentration en solution peut donc aussi être contrôlée par des réactions d'adsorption/désorption.

1.3.5. Conclusions et perspectives

La présente revue, préliminaire, a bien mis en évidence le rôle primordial joué par la géochimie du milieu d'enfouissement sur le comportement de polluants, tels les métaux lourds.

Les variables qui déterminent le comportement des métaux lourds dans un milieu géologique sont nombreuses (conditions redox, pH, température, concentration des chlorures et des autres agents complexants minéraux, présence de matière organique, de fer ou de manganèse, présence de particules susceptibles d'adsorber les métaux, etc.). Il n'est donc pas possible d'établir des comportements-modèles

simples tels que des abaques, pour évaluer le devenir d'un métal en milieu géologique. Il est nécessaire pour cela d'utiliser des codes de calcul qui incluent les principales réactions que peuvent subir ces métaux et donc qui contiennent notamment à la fois les réactions de dissolution/précipitation et celles d'adsorption/désorption.

Un travail d'acquisition de données fiables reste donc nécessaire pour pouvoir exploiter au mieux le rôle potentiel de "filtre géochimique" du milieu souterrain.

2 - TECHNIQUES POUR L'ENFOUISSEMENT DES DECHETS (HAUTEMENT) TOXIQUES DANS LE MILIEU SOUTERRAIN

Cette partie de l'étude concerne les deux modes d'enfouissement communément envisagés :

- le dépôt en cavités minées (au rocher ou dans le sel), qu'il s'agisse de mines abandonnées converties, ou d'excavations spécifiques nouvelles ;
- le dépôt en cavités obtenues par dissolution dans le sel.

Par souci d'exhaustivité, on traite également, pour mémoire, de l'injection de déchets liquides en formations poreuses.

Pour chacun de ces modes, on présente succinctement (a) les caractéristiques générales, et (b) les exemples existants et/ou projets en cours d'élaboration.

Certaines descriptions qui suivent sont basées en partie sur les concepts et expériences allemandes, les travaux dans ce pays étant souvent considérés comme faisant référence.

2.1. DEPOT EN CAVITES MINEES

2.1.1. Généralités

Toute réalisation de dépôt en cavité minée doit impérativement être stable, être étanche, et être neutre au produit stocké (41).

- La stabilité est conditionnée par la forme des cavités minées qui est calculée en fonction des caractéristiques géologiques et géomécaniques de la roche encaissante. Les vides créés pour l'exploitation minière n'ont pas été aménagés pour garantir la stabilité à long terme de la mine. La conversion d'une mine en dépôt souterrain aura donc à s'attacher à ces problèmes et à effectuer des travaux de confortement.

Pour le stockage de déchets en conteneurs, la meilleure solution est offerte par les mines exploitées par la méthode des chambres et piliers dans des dépôts horizontaux.

Dans les concepts de l'école allemande (50, 51) pour l'élimination de déchets toxiques, le dépôt en galeries ou puits creusés à cet effet dans la roche, est une autre possibilité. La méthode du dépôt en galeries a l'avantage d'être économique. Les galeries peuvent être divisées en chambres individuelles. Ces cavités sont exécutées avec coffrage et revêtement interne. L'étude de la stabilité géomécanique présente des analogies avec celle des tunnels. L'effondrement du toit ici, quand le dépôt n'est plus opérationnel, donc que le personnel n'y circule plus, n'est grave que si cet effondrement conduit à une modification de la profondeur de la galerie ; c'est alors l'étanchéité de l'ouvrage qui peut être remise en cause.

- L'étanchéité des cavités minées contenant les déchets doit être assurée d'une part si une partie de la mine est toujours en activité, d'autre part l'isolation complète doit être effectuée à la fermeture du dépôt.

L'eau souterraine constitue la menace principale au confinement des déchets. Les galeries forment un vide de grande dimension dans lequel la pression est très éloignée d'un équilibre hydrostatique avec les nappes environnantes. La redistribution des contraintes autour de la mine peut créer des discontinuités par lesquelles un déplacement de l'eau peut se produire vers les vides. Ce risque se manifeste par l'engorgement de la mine. Ce risque n'existe plus après fermeture du dépôt puisque galeries et puits sont remblayés et que les vides sont comblés quand les chambres sont pleines de déchets. Il n'en reste pas moins que le dépôt de déchets en cavités minées nécessite une étude sérieuse préalable de toutes les voies de circulation de l'eau et des liaisons possibles avec les nappes.

Pour l'étanchéification des galeries on peut envisager d'utiliser des matériaux synthétiques, étanches à l'eau et stables aux acides, disposés en feuillets ou pulvérisés (51, 52).

Dans le cas où les déchets sont déposés en conteneurs, l'espace entre les fûts pourrait être comblé par un matériau qui sert à conforter la stabilité et à confiner de façon étanche les conteneurs. Dans les puits, si les déchets sont déposés sans conteneurs, les espaces libres peuvent être comblés avec des pouzzolanes.

Les dépôts souterrains actuellement opérationnels se trouvent en mine de sel, répondant à ces critères. Force est de constater qu'il ne semble guère exister de réalisations, ni même de projets, dans d'autres types de milieux géologiques. Seule une certaine inertie intellectuelle et la valeur de l'exemple existant, paraissent justifier cette situation.

Cependant, le risque d'accidents d'invasion de mine de sel par les eaux ne doit pas être écarté, notamment dans les anciennes mines creusées en bordures peu profondes de gisements. Ceci est souvent le cas des gisements français dont le toit est relativement peu profond.

Dans l'hypothèse où le massif de sel et sa couverture assurent une étanchéité parfaite, il n'en reste pas moins que les puits d'accès, galeries, sondages, constituent des voies privilégiées de circulation potentielle de l'eau, qui devraient être remblayées avec soin, avec les matériaux appropriés.

Le tableau 5 résume les principales caractéristiques d'un dépôt en cavités minées, qui seront illustrées par les exemples suivants.

2.1.2. Exemple de dépôt opérationnel dans une mine de sel : Herfa-Neurode (Allemagne ex-fédérale)

Ce dépôt est exploité par la Société Kali und Salz, également exploitant de la mine.

Tableau 5 : Principales caractéristiques d'un ouvrage souterrain d'enfouissement de déchets toxiques en cavités minées

Choix du site	Eventuellement restreint s'il s'agit d'une mine existante à aménager. Plus large s'il s'agit d'une excavation spécifique à créer.
Phases d'exploitation	Emprise au sol réduite. Nécessité d'équipements de type minier : - cages d'ascenseur dans le/les puits d'accès, - engins de roulage au fond, - ventilation des galeries. Contrôles de la stabilité des galeries, de la qualité de l'air.
Phases après fermeture	Possibilité d'abandon total. Inviolabilité du dépôt une fois rebouché. Pas d'effluents à traiter.
Aspects économiques	Coût variable suivant qu'il s'agit d'utiliser une mine existante (infrastructure, équipements existants), ou de créer entièrement un dépôt. (N.B : pour la comparaison au coût de mise en décharge de classe 1, tenir compte des exigences à venir concernant l'étanchéification de ces dernières).

2.1.2.1. Conditions géologiques

Le dépôt souterrain est situé dans une partie exploitée depuis des dizaines d'années, mais dont les cavités sont toujours ouvertes, de la mine de potasse Wintershall à Heringen/Werra, dans une formation salifère de 300 m d'épaisseur à environ 800 m de profondeur (2).

Les couches de potasse sont exploitées par la méthode des chambres et piliers.

Le stockage de déchets dans cette mine s'est révélé possible car les conditions nécessaires suivantes étaient remplies :

- un secteur dont l'exploitation est complètement terminée, était disponible ;
- l'emplacement de stockage est isolé des chantiers en exploitation ;
- les vides réalisés par l'exploitation restent ouverts, sans obligation de remblayage ;
- les vides sont stables, c'est-à-dire accessibles à long terme ;
- la mine est sèche et exempte de toute venue d'eau ;
- les vides contenant les déchets sont isolés de la biosphère, et loin de tout aquifère. La géologie du gisement de la Werra avec quatre couches d'argiles très peu perméables au-dessus du sel, d'une épaisseur totale d'environ 100 m, garantit le dépôt de toute arrivée d'eau.

La formation salifère date du Zechstein, soit 240 millions d'années. Au Miocène supérieur, la formation de sel a été traversée par des cheminées de basalte. Les couches de sel sont restées inchangées malgré les contraintes thermiques et tectoniques importantes ; le gaz carbonique a pénétré dans le sel à proximité des cheminées de basalte, et est resté inclus dans les roches salifères jusqu'à nos jours. Ceci semble prouver que le sel est étanche puisque même des gaz contenus sous forme de gouttelettes microscopiques, sous des pressions supérieures à 100 bars, n'ont pu s'échapper en des millions d'années.

Les déchets solides mis en dépôts sont donc inclus à 700 - 800 m de profondeur dans la couche de sel de 300 m d'épaisseur et ne devraient pas être libérés même en cas d'incidents touchant à la mécanique des roches.

Il est prévu en cas de fin d'exploitation de potasse à Wintershall et d'arrêt d'enfouissement d'Herfa-Neurode, de reboucher de manière étanche, avec des matières solides, les puits qui constituent la seule liaison entre les cavités minières et la surface.

Le rebouchage étanche de ces puits d'accès conditionne grandement la sûreté à long terme du dépôt souterrain, transformé alors en dépôt définitif. Ceci est valable aussi bien pour les roches salifères que pour l'argile ou une autre roche imperméable.

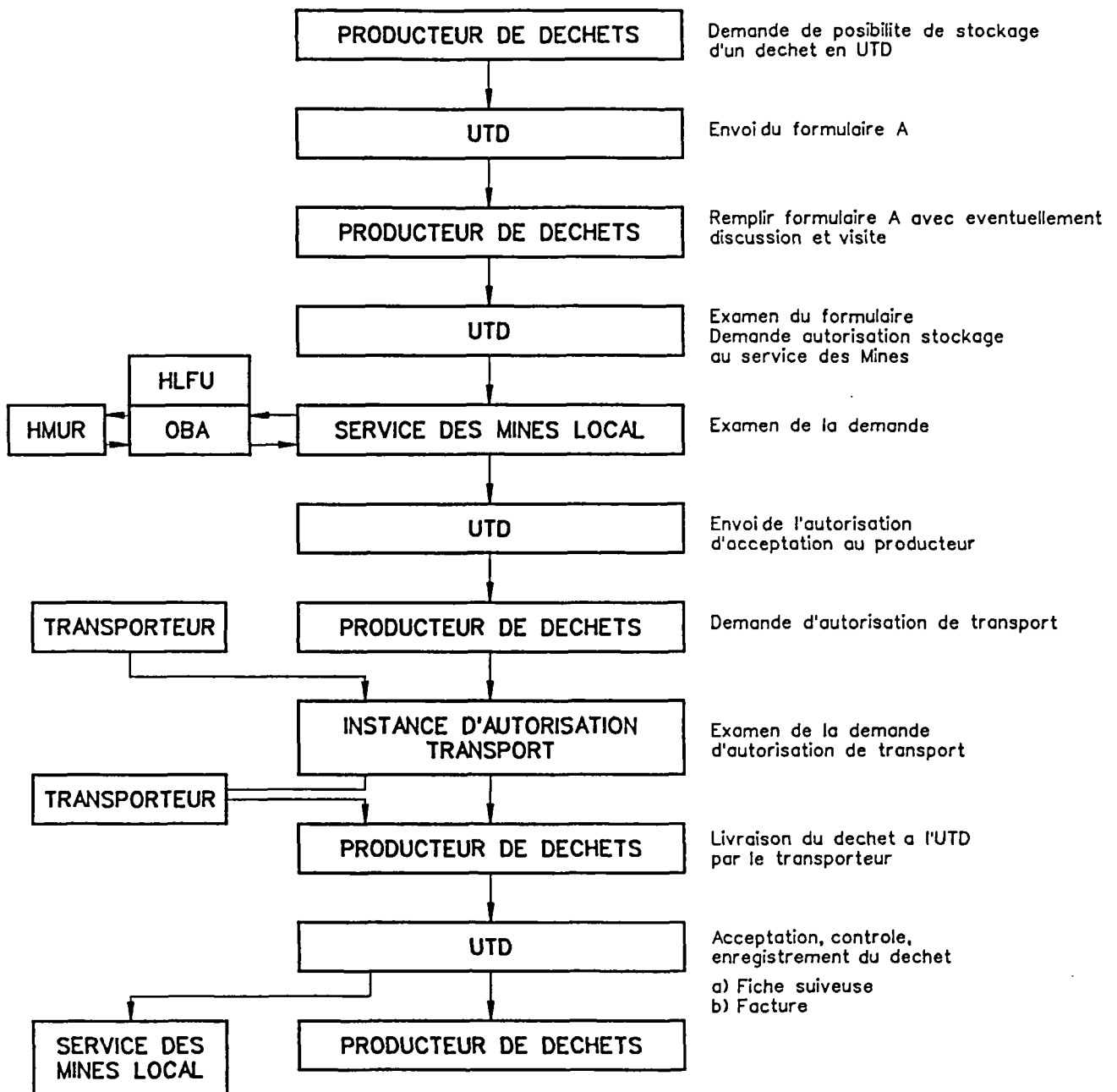
2.1.2.2. Techniques d'exploitation

Le gisement de Wintershall est exploité à partir de 4 puits foncés entre 1900 et 1913. Ce gisement est exploité par la méthode "chambres et piliers", dans laquelle il reste des piliers de minerai qui maintiennent les morts-terrains dans leur situation d'origine. Les dimensions requises pour ces piliers sont calculées en prenant en compte un coefficient de sécurité de trois à quatre, c'est-à-dire qu'ils pourraient supporter sans se rompre trois à quatre fois la charge qui leur est appliquée par les terrains. Les chambres restent ouvertes après l'exploitation et accessibles. La hauteur des chambres est de 2,5 m. Les infrastructures d'exploitation sont très modernes.

Avant de commencer le stockage, les cavités sont mises en état impeccable du point de vue de la sécurité, par une purge des blocs instables du toit puis ancrage avec des boulons en acier. On réalise ensuite des voies pour faire circuler les engins et camions.

2.1.2.3. Procédure d'acceptation et d'autorisation d'emplacement des déchets

L'implantation et l'exploitation du dépôt ont été autorisées par le Service des Mines de Hesse. Cette autorisation a aussi défini la procédure d'acceptation des déchets. Le Service des Mines travaille en collaboration avec le ministère et les services Environnement du Land de Hesse pour la procédure d'autorisation, qui est présentée dans le schéma suivant (figure 5).



HMUR : Ministère de l'Environnement de HESSE
 HLFU : Service de l'Environnement du Land de HESSE
 OBA : Service des Mines du Land
 UTD : stockage souterrain

Figure 5 : Procédure d'autorisation pour le dépôt d'Herfa-Neurode

HMUR : Ministère de l'Environnement de Hesse
 HLFU : Services de l'Environnement du Land de Hesse
 OBA : Services des Mines du Land
 UTD : Untertagedeponie = dépôt souterrain

Dans l'intérêt de la sécurité du dépôt souterrain et du personnel, les conditions suivantes doivent être remplies :

- les déchets ne doivent pas être explosifs, ni auto-inflammables, ni dégager de gaz, ni être radioactifs ;
- ils doivent être exclusivement solides, et ne pouvant pas changer de volume ;
- ils doivent être conditionnés en récipients stables chimiquement et mécaniquement, ininflammables, et non corrosifs ;
- ils doivent être livrés sur des palettes de dimensions prescrites ;
- ils ne doivent pas pouvoir réagir avec le sel ;
- ils ne sont acceptés qu'en provenance du producteur.

Les déchets sont classés en différents groupes, les déchets similaires pour chaque groupe étant stockés dans une même cavité. Les groupes comportent :

- cyanures (résidus de sels de durcissement de surfaces d'acier) ;
- hydrocarbures chlorés (hexachlorobenzène brut) ;
- arsenic (produits de traitement de métaux lourds non ferreux) ;
- mercure (résidus d'électrolyse, restes de recyclage, composés organiques) ;
- résidus de galvanisation (résidus de bains de rinçage) ;
- résidus de distillation chimique (résidus pharmaceutiques) ;
- condensateurs (contenant du PCB) ;
- transformateurs (ayant contenu du PCB) ;
- résidus d'usines d'incinération ;
- résidus de filtration et de clarification ;
- résidus d'évaporation ;
- résidus de colorants ;
- hydrocarbures monochlorés ;
- goudrons ;
- déchets noyés dans du béton ;
- produits phyto-sanitaires ;
- produits secs (batteries sèches, médicaments, etc.).

2.1.2.4. Conditionnement - Transport - Contrôle à l'arrivée

Les déchets doivent être conditionnés en fûts d'acier de 200 litres, dans un état impeccable, fermés hermétiquement et propres extérieurement. Les fûts sont livrés sur palettes perdues de dimensions prescrites, et maintenues par un cerclage en acier de façon à ne pas pouvoir glisser lors du chargement et du déchargement. Sur la même palette, ne peuvent être livrés que des déchets de même désignation et des containers de même dimension. Le transport se fait soit par chemin de fer en wagons à cloisons intérieures fixes et cloisons latérales amovibles, soit par route avec une autorisation spéciale de transport.

Le contrôle à l'arrivée au stockage est une opération de sécurité très importante. Il comporte plusieurs étapes :

- contrôle des renseignements et de la fiche d'accompagnement ;
- contrôle quantitatif ;
- contrôle du conditionnement et du numéro de code attribué au déchet ;
- contrôle du contenu du fût ;
- contrôle du respect de "conditions particulières" et de l'élimination du déchet suivant les règles prescrites.

Un échantillon représentatif est prélevé dans chaque fût. Ces échantillons sont conservés dans un local au fond. Un représentant permanent des autorités compétentes et un chimiste contrôlent la correspondance entre les déchets livrés et les indications des formulaires d'acceptation.

2.1.2.5. Mise en place

Une fois contrôlés, les déchets sont transportés au fond. Au fond, les palettes sont chargées par un chariot élévateur sur des camions qui prennent en charge le transport s'étendant sur des kilomètres jusqu'au lieu de stockage. Les déchets sont isolés par quatre barrières successives :

- Par le conditionnement qui peut être variable comme l'indique la figure 6 :

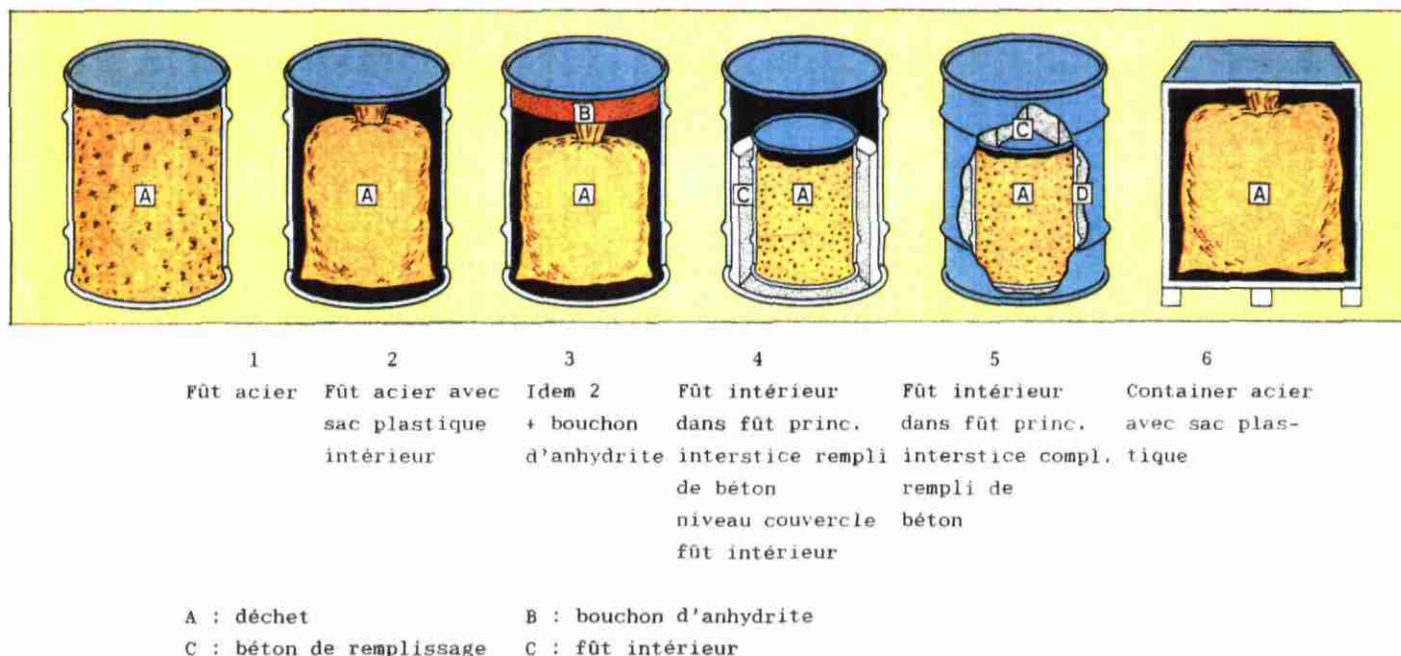


Figure 6 : Conditionnement des déchets à Herfa-Neurode

- Par isolation au moyen d'un mur : lorsque la cavité est remplie, elle est isolée par des murs. Cette isolation par des murs enferme les déchets stockés de tous les côtés et les sépare du reste des galeries ouvertes. On économise ainsi la ventilation et on évite les odeurs de produits chimiques. De plus, ces murs en maçonnerie servent à la séparation des différents types de produits.
- Par le serrement des quartiers de stockage : un quartier de stockage comprend les vides nécessaires pour environ 5 ans. Lorsque les vides sont remplis on réalise une fermeture hermétique du quartier à l'aide de serrements massifs, dans les voies de transport, et les voies d'aérage. Ces serrements comprennent deux murs en briques séparés de 5 à 6 m. L'espace compris entre les deux murs est entièrement rempli de manière étanche, d'un béton-anhydrite synthétique. Dans le serrement, on place un tube de contrôle par lequel on pourra plus tard, mesurer l'évolution de la composition de l'air.
- Par la couche de sel-hôte.

La figure 7 rassemble des vues de chambres typiques du dépôt en exploitation.

2.1.2.6. Archivage

Un fichier complet, très détaillé, concernant les endroits de dépôt et les dates, est tenu. Il comporte un plan de la mine avec la liste correspondante de tous les déchets, murs et serrements s'y rapportant.

En 1987, 53 % des déchets mis en dépôt provenaient de la Hesse, 34 % d'autres Länder et 13 % d'Europe de l'Ouest. La part des déchets étrangers reste constante avec 10.000 à 12.000 tonnes par an.

La tenue soigneuse du fichier est la condition impérative pour un déstockage ultérieur des déchets. Certaines entreprises ont repris au total 15.000 fûts pour le contenu desquels une réutilisation a été trouvée.

2.1.3. *Autres exemples de dépôts de déchets en cavités minées à l'étranger*

2.1.3.1. Mines de charbon existantes

Pour des déchets peu toxiques, en partie solubles, un dépôt avait été envisagé en Allemagne dans deux mines de charbon de la Ruhr : à Zollverein et à Minister Stein/Fürst Hardenberg, dans des shales, greywackes et grès (28).

Un certain type de déchets avait été accepté pour Zollverein. Les opérations d'enfouissement commencées en 1988 ont été abandonnées pour raisons économiques. Les mêmes raisons ont conduit à abandonner le dépôt de déchets dans la deuxième mine.

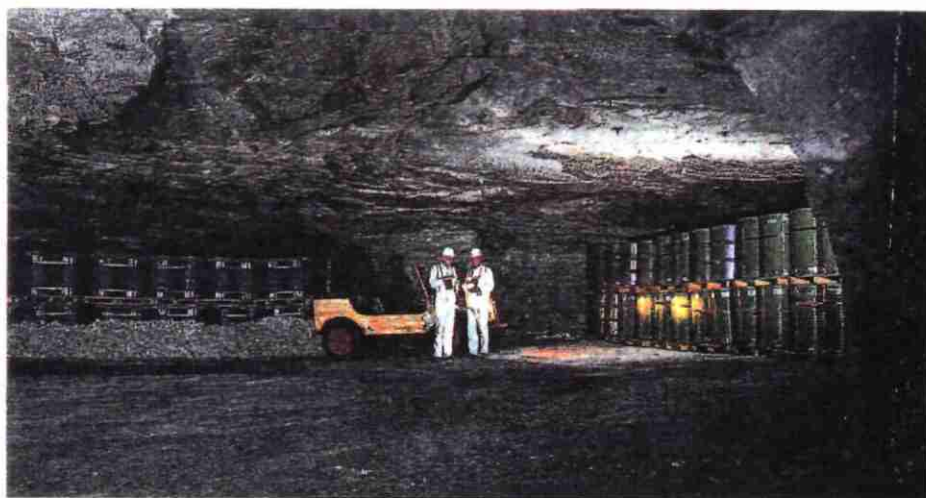


Figure 7 : Herfa-Neurode, vues de chambres du dépôt en exploitation
(extraites de la brochure "UTD - Untertagedeponie Herfa-Neurode")

2.1.3.2. Mines de sel existantes

En Allemagne encore, dans la mine de sel de Heilbronn, des déchets d'incinération sont déposés dans des chambres. La couche de sel horizontale d'épaisseur 40 m est exploitée sur les 20 m inférieurs ; elle est surmontée par 210 m de roches. Les déchets sont placés en conteneurs. Les mêmes puits sont utilisés pour introduire les déchets et pour remonter le sel. Environ 9000 tonnes de cendres d'incinération ont été enfouies dans la mine depuis 1988. La capacité totale de la zone de dépôt est estimée à 25 millions de m³.

2.1.3.3. Mine métallique existante

En Norvège un projet a été soumis fin 1990 au ministère de l'Environnement, concernant l'utilisation de la mine de cuivre et d'or de Hjerkinm pour le dépôt de déchets miniers et chimiques.

La mine est située au Nord-Est de la Norvège et l'exploitation ainsi que la remise en état seront achevées en 1992.

Les puits de mine seraient convertis en dépôts de déchets. Le tonnage de déchets organiques mis en dépôts et traités serait de 30.000 tonnes par an.

Si ce projet est accepté, la construction devrait commencer en 1991 ou 1992 ; l'ouvrage serait opérationnel en 1994.

2.1.3.4. Excavations spécifiques dans le sel

Aux Etats-Unis, le projet WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) est un site pilote de recherche, en vue d'étudier la faisabilité d'un stockage de déchets radioactifs dans le sel de Salado, à 659 m sous la surface du sol.

Ce site est situé à 40 km au Sud-Est de Carlsbad, dans l'Etat du Nouveau-Mexique. Les déchets sont faiblement radioactifs mais surtout toxiques (plomb, solvants organiques, provenant de l'industrie nucléaire militaire).

2.1.4. Exemple de projet en France : la mine de sel de Varangéville (Lorraine)

Il s'agit du projet de Lorraine-Environnement pour l'enfouissement de déchets industriels dans les vides laissés par l'exploitation du sel dans la mine de Varangéville, exploitée par la Compagnie des Salins du Midi et des Salines de l'Est (14). Lorraine-Environnement est une filiale de cette dernière et de France-Déchets.

L'autorisation est demandée pour un flux moyen de 50.000 tonnes de déchets par an, déchets répondant aux critères des déchets admissibles en dépôt souterrain, et conditionnés suivant l'exemple de Herfa-Neurode, précédemment décrit.

La mine de Varangéville se trouve à 160 m de profondeur dans le Keuper inférieur. Cette couche est constituée de gypse et de sel gemme ou halite, en association ou en alternance avec des marnes.

La mine est exploitée selon la méthode des chambres et piliers. Le dépôt de déchets est proposé dans trois quartiers de la mine :

- le quartier Sud de Rosières-Varangéville, exploité avec des galeries de 10 m de large et des piliers de 10 m de côté. Ce quartier serait susceptible de recevoir un dépôt temporaire ;
- le quartier Sud du Cauroy, exploité avec des galeries de 13 m de large et des piliers de 29 m de côté, serait utilisé pour un dépôt de longue durée ;
- le quartier Sud-Est du Cauroy étant prévu pour la future exploitation du dépôt.

2.1.5. Autre exemple de projet en France : STOCAMINE à Wittelsheim (Alsace)

La Société STOCAMINE, filiale de l'Entreprise Minière et Chimique (EMC), des Mines Domaniales de Potasse d'Alsace (MDPA), et de TREDI, s'apprête à faire subir l'épreuve de l'enquête publique à l'étude qu'elle a élaborée en vue de l'enfouissement de déchets industriels dans une mine de sel à Wittelsheim, près de Mulhouse. Le site de la mine Joseph-Else présente les caractéristiques suivantes :

- profondeur 550 m à 600 m situant la zone de stockage à environ 500 m sous la nappe phréatique ;
- terrains secs : aucune venue d'eau ;
- terrains réguliers et peu pentés ;
- terrains de très bonne tenue, stabilisés : l'exploitation est terminée depuis 1973.

Le dimensionnement des chambres de la mine (largeur 5,5 m) et des piliers (20 m x 20 m) assure la stabilité de l'ouvrage souterrain. Les chambres seraient spécialement creusées dans le gisement de sel. Les produits mis en dépôt (10.000 tonnes par an) comprendraient des sels de trempe, composés arseniés, colorants, résidus de peinture, goudrons résiduels, déchets contenant des métaux lourds, tels que plomb, cadmium, mercure et chrome. A la date de rédaction du rapport, le dossier est en cours d'examen.

2.2. DEPOT EN CAVITES LESSIVEES DANS LE SEL

Il s'agit ici de mettre en place des déchets dans les cavités formées par dissolution dans le sel, soit en utilisant des cavités précédemment lessivées pour exploiter le sel, ou des cavités pour stockage d'hydrocarbures ou de gaz puis abandonnées, soit en créant des cavités par dissolution.

2.2.1. Généralités

Les cavités créées par dissolution dans le sel sont plus particulièrement aptes au dépôt irréversible de déchets sans conteneurs qui se solidifient après rejet. Seuls des déchets à texture fine à grossière peuvent être admis dans ce mode de dépôt, en raison de l'accessibilité réduite par le forage d'accès et parce que, dans la cavité, le vide doit être aussi faible que possible pour éviter les déformations ultérieures. Les cavités peuvent être remplies avec ou sans liquide support ; la deuxième option entraîne une vitesse élevée de convergence des parois de la cavité. Le remplissage de la cavité doit donc se faire sur un intervalle de temps limité. La solidification du déchet après rejet dépend des conditions géostatiques (42).

Il faut s'assurer que toute déformation significative de la roche encaissante est exclue et que tout fluide est lié chimiquement au déchet.

Le remplissage de la cavité vidée de toute saumure se fait par le forage d'accès de façon continue par une section de tuyau et par gravité pour les déchets cohérents, ou par injection pour les déchets sous forme de boues. Dans ce dernier cas, les déchets sont mélangés avec un liant (par exemple, pouzzolanique) pour obtenir une solidification in situ. Les déchets sont traités préalablement pour éviter les réactions dans les cavités. Ils doivent être neutres.

Le dépôt en cavité dans le sel ne concerne qu'une catégorie limitée de déchets. Les différents types de déchets ne peuvent être séparés. Après remplissage de la cavité, le forage d'accès est fermé hermétiquement. Un contrôle ultérieur n'est en général pas requis, le dépôt étant considéré comme isolé définitivement de la biosphère.

a) Stabilité des cavités

La stabilité d'une cavité à la profondeur choisie avec des dimensions données, dépend des propriétés rhéologiques du sel, de la température de la roche, de la pression.

En France, les techniques de création de telles cavités par dissolution sont au point puisqu'elles ont été utilisées pour l'exploitation du sel à Hauterives (près de Valence) et à Vauvert (près de Nîmes). Par ailleurs, elles sont utilisées pour le stockage de gaz à Tersanne (près de Valence), à Etrez (Ain), à Salies-de-Béarn (Pyrénées Atlantiques) et d'hydrocarbures à Manosque, à Viriat (Ain), à Grand-Serre (Drôme).

La réutilisation de telles cavités lorsqu'elles ne sont plus utilisées pour le stockage d'hydrocarbures offre une alternative à un coût moindre que le creusement de galeries à 800 m de profondeur par exemple. C'est pourquoi elle est à l'étude actuellement dans plusieurs pays.

b) Techniques de création de cavités

Le processus de lessivage conduit à développer une cavité dont le rayon atteint plusieurs dizaines de mètres à partir d'un trou de forage d'une dizaine de centimètres de rayon (24).

La réalisation d'une cavité comporte deux phases : le forage d'un puits d'exploitation de type pétrolier, puis le lessivage par circulation d'eau à l'aide de deux tubages ; l'un est descendu jusqu'à la profondeur requise sous le sabot, l'autre placé près du fond de la cavité sert à l'injection de l'eau. Cette combinaison détermine trois sections de passage.

L'exploitation se fait par deux techniques :

- . lessivage vertical : à partir d'un seul puits, par lessivage direct ou indirect. Dans le cas du lessivage direct l'eau douce est introduite par le tube central, et la saumure est récupérée par l'espace annulaire. Dans le cas du lessivage indirect, c'est l'inverse (figure 8).
En France, à Tersanne et Etrez, on utilise le lessivage direct. En Allemagne, les deux méthodes sont utilisées ;
- . lessivage horizontal : cette technique s'utilise en présence de bancs de moins de 10 m d'épaisseur dans lesquels elle rend possible la création de petites cavités stables (environ 25.000 m³). La mise en connexion s'effectue d'abord par fracturation hydraulique d'un niveau choisi à la base de la série salifère. Cette méthode est utilisée pour l'exploitation du sel à Hauterive, mais ne devrait pas être retenue pour l'enfouissement de déchets, des cavités isolées étant préférables.

c) Forme, dimensions des cavités

L'argile et les particules d'anhydrite, libérées par dissolution du sel qui les entoure, se rassemblent par sédimentation au fond du trou, d'où une hauteur de forage neutralisée par les insolubles. Le contrôle du toit de la cavité en développement est indispensable. La position et la forme du toit sont imposées par injection d'un fluide inerte dans l'espace annulaire extérieur (figure 8). Le développement de la cavité est contrôlé par calcul numérique et par un sonar descendu dans chaque cavité. Des écho-logs sont effectués régulièrement dans le temps et permettent de suivre la forme de la cavité. Il faut compter entre six et dix-huit mois pour dissoudre 100.000 m³.

La création d'une cavité de 300.000 m³ nécessite 2.400.000 m³ d'eau et s'accompagne de la production de 660.000 tonnes de sel, sous forme de saumure (2.400.000 m³), à rejeter ou à utiliser (34).

SCHEMA DE PRINCIPE DU CREUSEMENT PAR DISSOLUTION MONOPIITS D'UNE CAVITE DANS LE SEL GEMME

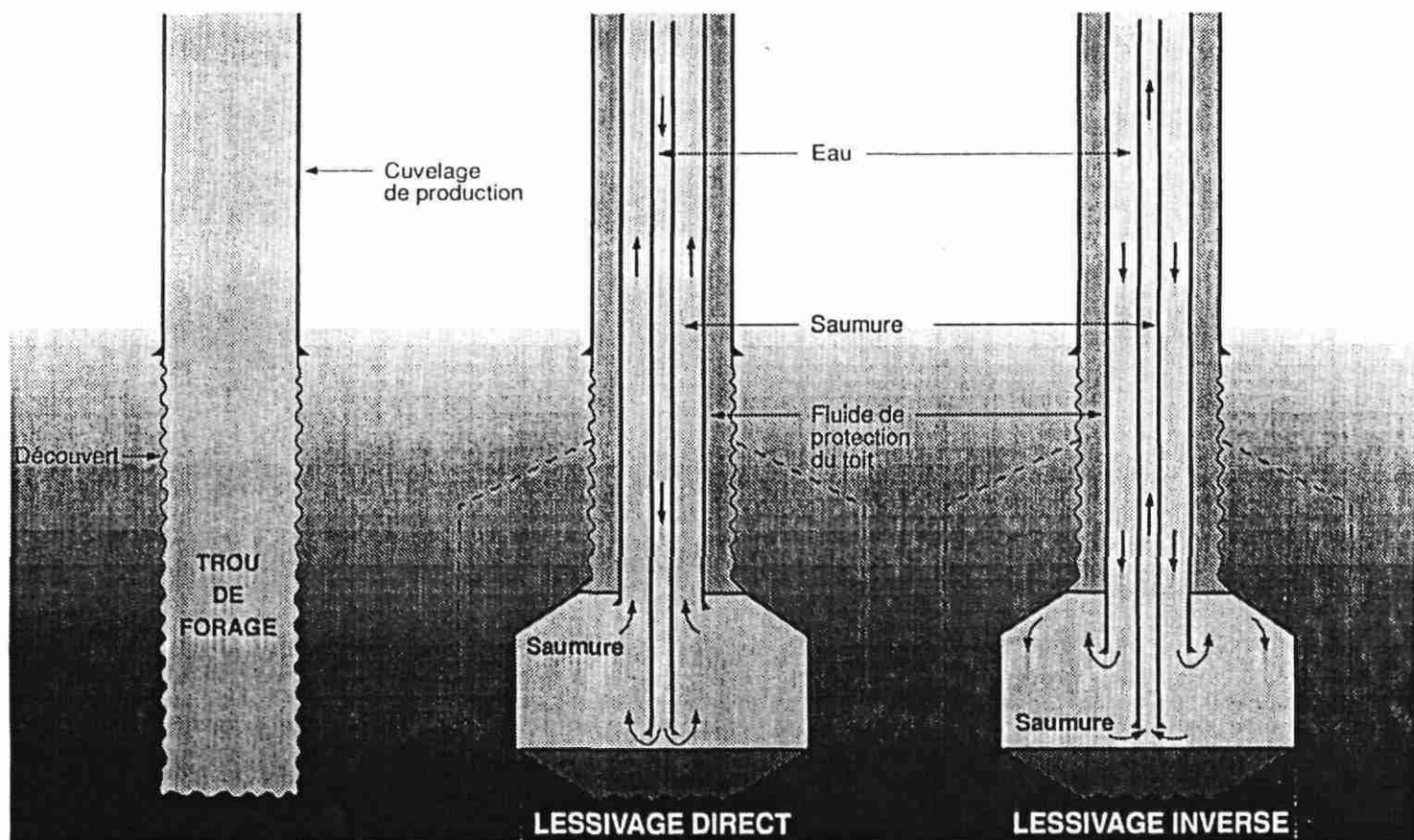


Figure 8 : Schéma de principe du creusement par dissolution monopuits d'une cavité dans le sel gemme

2.2.2. Exemples de dépôt de déchets toxiques en cavités lessivées dans le sel

2.2.2.1. Réalisation

Il n'existe actuellement d'enfouissement de déchets industriels en cavités dans le sel qu'au Canada, où l'on rejette ainsi des déchets liquides monoproduits, à Saskatoon dans le Saskatchewan. En Allemagne, en Basse-Saxe, un projet est à l'étude actuellement dans le but de démontrer la faisabilité technique et mécanique d'un tel rejet (28). Les essais sont réalisés en site pilote avant d'être vérifiés in situ.

2.2.2.2. Le projet français GEOFIX

En France, un projet d'enfouissement en cavité saline a été soumis à enquête publique en 1990. Ce projet porte le nom de la société proposante, GEOFIX. Cette société a été créée par Géostock et Esys pour développer une technologie brevetée pour l'élimination des déchets industriels en cavités salines (13).

Le résultat négatif de l'enquête publique a entraîné le retrait du projet à la fin de 1990 ; néanmoins, ses grands traits sont résumés ici.

L'enfouissement était envisagé sur le site de Géosel à Manosque (Haute Provence), où existent 36 cavités formées par dissolution du sel ; 25 de ces cavités sont utilisées pour le stockage des hydrocarbures, 8 sont en cours de développement et 3 cavités sont utilisées pour la production du sel. La couche de sel concernée, d'âge oligocène, a une épaisseur pouvant atteindre 800 m, et est intercalée entre des marnes.

Les déchets industriels devaient être déposés dans deux cavités situées à plus de 1.000 m de profondeur. Il s'agissait des déchets "ultimes" définis précédemment.

Selon le procédé développé par GEOFIX et l'INSA de Lyon, ces déchets préalablement conditionnés sous forme de coulis ayant la propriété de faire prise, peuvent être introduits dans les cavités par injection dans un tube plongeur. En fin d'exploitation, les cavités devaient être remplies d'un matériau solide immobilisé.

Une autre particularité du procédé réside dans la technique de protection de la saumure.

Les cavités dans leur état initial sont remplies de saumure, et on ne procède pas à la vidange préalable des cavités. Le coulis est injecté au fond de la cavité par un tubage, et la saumure, moins dense est chassée vers l'extérieur par l'espace annulaire situé entre ce tube central et le cuvelage du puits, au fur et à mesure des injections. Afin de préserver la saumure de toute contamination au contact du coulis, un tampon constitué par un liquide non miscible à l'eau et de densité convenable assure la séparation entre le coulis et la saumure (figure 9).

Les différentes étapes sont schématisées dans le schéma suivant :

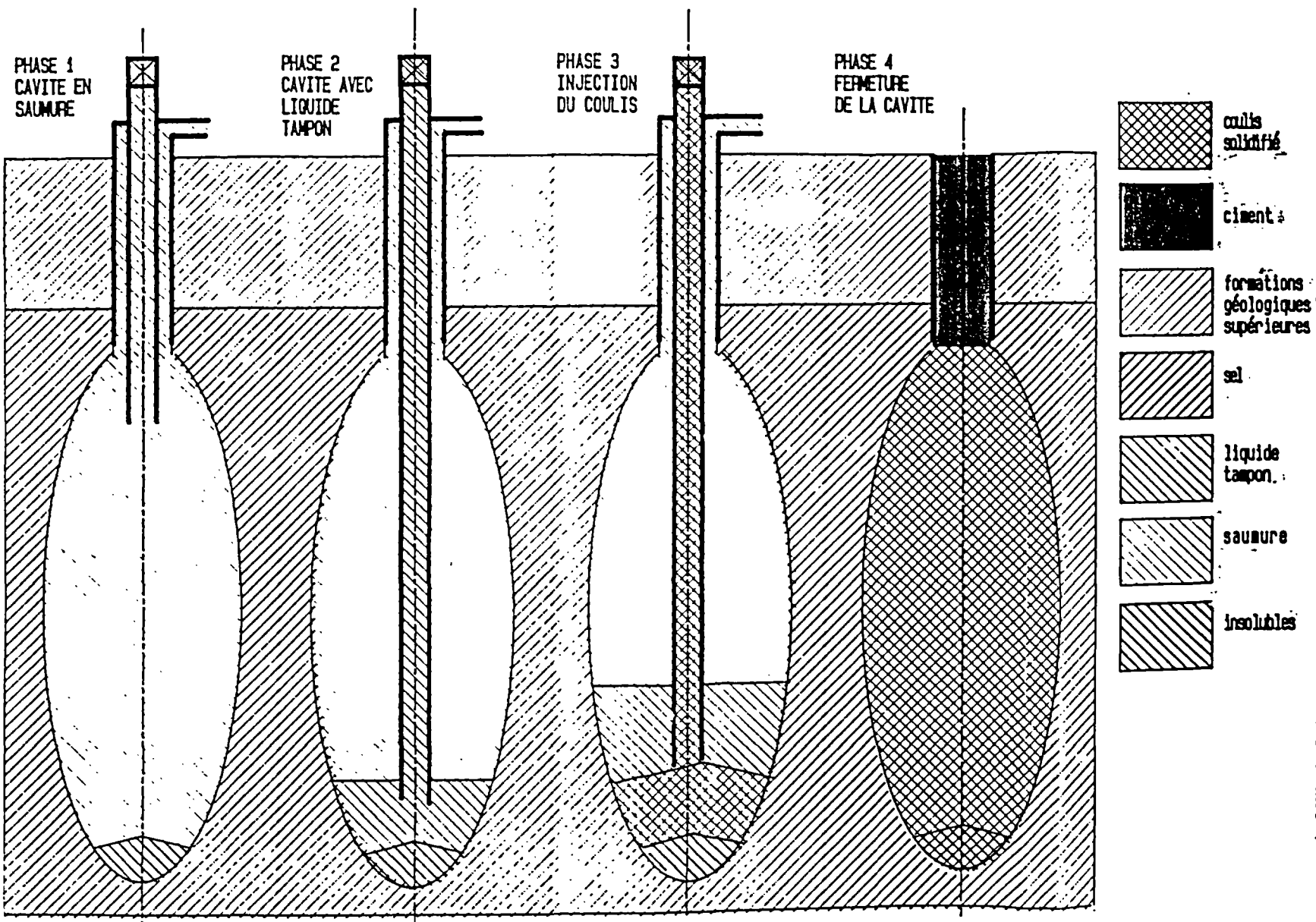


Figure 9 : Procédé GEOFIX : phase de remplissage des cavités

- Exploitation du projet

Une fois les installations définitives de surface mises en place, et l'approvisionnement du liquide tampon assuré, il était prévu d'injecter annuellement 60.000 tonnes de coulis fabriqué à partir de 18.000 tonnes de déchets proprement dits, 27.000 tonnes de cendres volantes et de chaux d'appoint, 15.000 tonnes de déchets aqueux.

A cette cadence, la durée de remplissage des deux cavités retenues, l'une d'une capacité de 160.000 m³, l'autre de 240.000 m³, aurait été de quatre à six ans respectivement. Les injections dans les cavités devaient être effectuées en continu par campagnes hebdomadaires de 36 heures environ, dont 27 heures d'injection et 9 heures de contrôle et nettoyage. Une fois rempli de coulis solidifié, le forage d'accès à chaque cavité aurait été fermé par un bouchon de béton de plusieurs centaines de mètres de haut.

2.3. INJECTION DE DECHETS LIQUIDES EN FORMATIONS POREUSES PROFONDES

2.3.1. Généralités

La technique de l'injection en puits profond s'est développée en 1930 dans l'industrie pétrolière aux Etats-Unis et dans les mines de potasse d'Allemagne. Dans les années 1970 cette technique a été adoptée pour le rejet de leurs déchets liquides. A noter qu'aux Etats-Unis, cette technique est toujours prédominante pour l'élimination des déchets liquides (60 % de tous les déchets toxiques mis en dépôts annuellement). On ne saurait donc la passer sous silence (44, 47).

En France cette technique est très strictement réglementée, comme on l'a vu précédemment et ne peut être envisagée que pour le rejet de fluides non toxiques (saumures, etc.) (37).

Les conditions géologiques et hydrogéologiques nécessaires pour un tel rejet ont été évoquées au paragraphe 1.2.6.

a) Type de déchets éliminés par injection

Les rejets concernent une large gamme de déchets liquides. Les facteurs qui restreignent l'utilisation de cette technique sont : une teneur élevée en solides en suspension, une haute viscosité, et une incompatibilité chimique avec la formation réceptrice ou les liquides contenus dans cette formation.

Les déchets rejetés après vérification de leur compatibilité avec les liquides originels, comprennent des solutions acides ou alcalines diluées ou concentrées, des solutions contenant des métaux, des déchets industriels organiques tels que aldéhydes, alcools, phénols, glycols, et les déchets issus des champs pétroliers comme les saumures.

Les types d'industries utilisant ce mode de rejet aux Etats-Unis sont les industries chimiques et assimilées pour 49 %, les raffineries de pétrole pour 20 %, les services sanitaires pour 9 %, le reste étant lié à l'extraction d'hydrocarbures et de gaz ou aux métaux (31).

b) Technique d'injection

Il n'y a pas de conception standard des puits d'injection. Pour des raisons hydrauliques, le volume de déchets conditionne la taille du puits d'injection.

Le puits est construit avec trois tubages concentriques : le tubage d'injection de diamètre 175 mm par exemple, est interne à un tubage principal (primary casing ou protection casing) de diamètre 238 mm, lui-même à l'intérieur d'un tubage de surface de 331 mm de diamètre (figure 10).

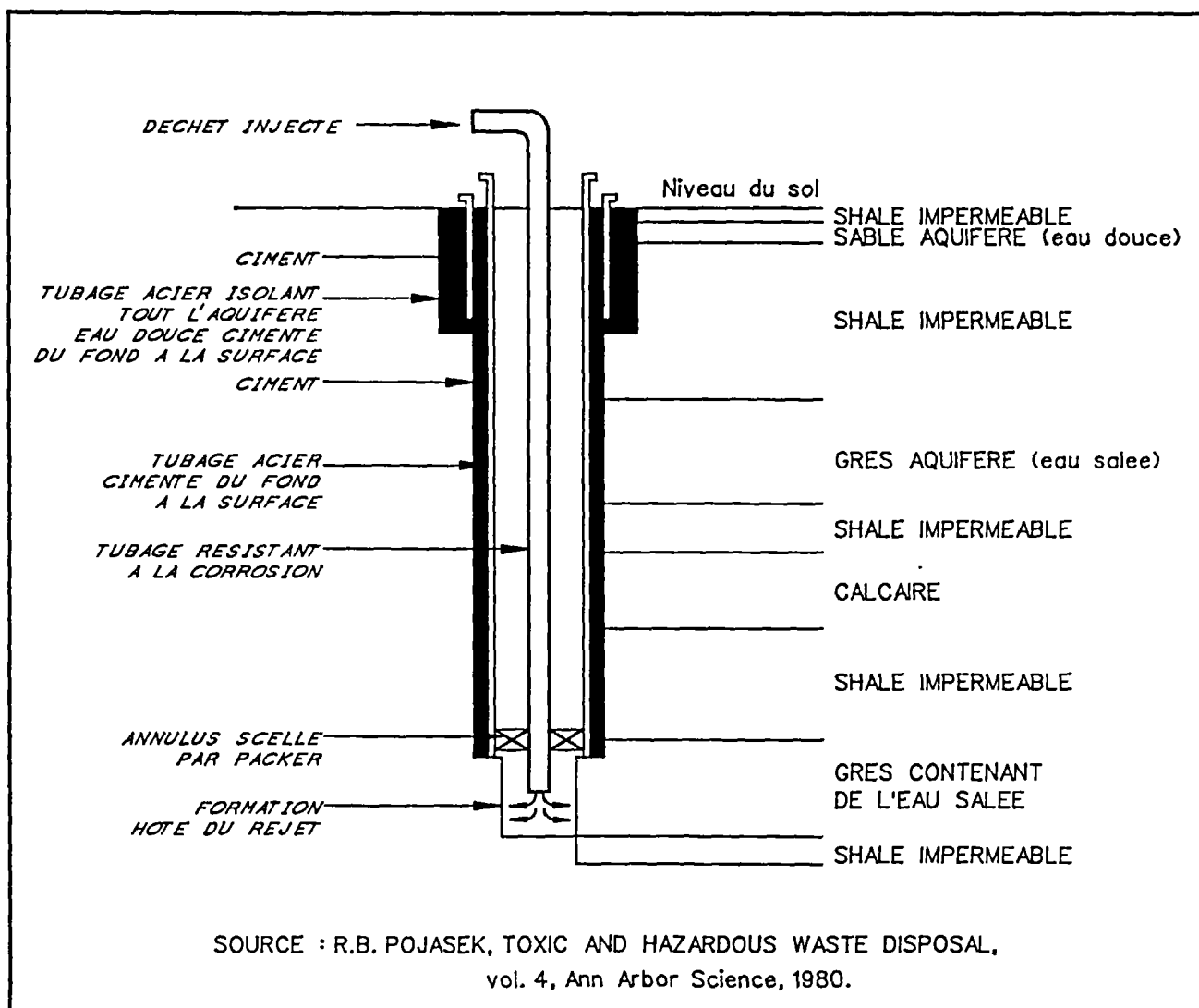


Figure 10 : Schéma type d'un puits d'injection

Les tubages peuvent être en acier inoxydable, en fibre de verre ou un autre matériau. Le fluide contenu dans l'espace annulaire est pressurisé, à une pression supérieure à la pression d'injection. Le contrôle de cette pression permet de détecter toute fuite pendant l'injection.

A la fin de l'injection, le puits est bouché pour maintenir la pression existante dans la zone d'injection, de manière à empêcher le mélange de fluides de différentes couches, et la remontée de liquides, de la zone pressurisée vers la surface.

c) Particularités de ce type de stockage

Les problèmes rencontrés sont liés à la construction du puits ou à l'injection du déchet (corrosion, ruptures, colmatage, fissuration).

Les réactions chimiques peuvent augmenter la porosité et la perméabilité en ouvrant des voies pour une migration des éléments toxiques.

Par ailleurs, la présence de failles, fractures, ou forages mal rebouchés, peuvent entraîner une migration des déchets.

L'éventualité de phénomènes naturels tels que séismes ou tremblements de terre, risque de détériorer les forages d'injection.

On note que les auteurs américains sont actuellement plus réservés sur le devenir à long terme des déchets ainsi injectés (31) ; il en est de même des Allemands (20).

d) Alternatives au rejet par injection des déchets liquides

La méthode peut être améliorée ou évitée par quelques traitements physico-chimiques telles que neutralisation, adsorption sur charbon actif, destruction thermique à basse température, incinération à haute température, filtration sur sable, ou encore échange d'ions, selon les catégories de déchets.

2.3.2. Exemples de rejets par injection en puits profond

Une revue des opérations de ce type est présentée dans un précédent rapport (37). On ne rappellera ici que quelques réalisations étrangères, pour mémoire :

- En Allemagne

La plus grande partie des forages en fonctionnement se trouve au Nord de l'Allemagne, en Basse-Saxe. Les forages existants en 1980 sont reportés dans le tableau 6 ;

- Aux Etats-Unis

En 1983, il y avait plus de 222.000 puits d'injection aux Etats-Unis. Les puits de classe I étaient au nombre de 590, dont 52 puits en Floride. En 1975, plus de 36 millions de m³ d'effluents acides avaient été injectés sur le site de Pensacola (31).

On citera aussi le Texas, qui dispose de 129 puits de classe I, où dans les années 1980, des volumes estimés à 3,8 millions de m³/an étaient rejetés le long de la Gulf Coast.

- Au Canada

On mentionnera enfin le Canada, où des volumes considérables d'effluents, 19.000 millions de m³ en provenance principalement de l'industrie pétrolière, ont été injectés dans les nappes profondes du Saskatchewan.

Au Saskatchewan la toxicité des déchets semble moins problématique pour l'environnement que les conséquences liées aux débits d'injection élevés et aux fortes pressions d'injection, pouvant induire des déplacements latéraux de fronts de pollution ou un mouvement vertical le long des plans de faille.

Tableau 6 : Puits d'injection en République fédérale d'Allemagne (en 1980)

N° puits	Forage	Formation	Profondeur (m)	Nature déchet	Date d'utilisation et quantités injectées
1	Kallmoor	Crétacé sup. maestrichtien-grès	1245-1298	fluides de forages avec polysulfures	depuis 1964: 12800m ³
2	Brettorf Hellbusch (2 puits)	Trias inf. grès bigarré	2980-2994 2872-2897	saumures de champs pétro.	depuis 1976: 294500m ³ depuis 1979: 125m ³
3	Mollbergen (3 puits)	Jurassique sup. calcaires	717- 770	saumures avec polysulfures et éthylamine	depuis 1972: 84900m ³
4	Mellinghausen	Crétacé inf. grès	710- 745	fluides de forages avec polysulfures	depuis 1979: 340m ³
5	Wietingsmoor (2 puits)	Crétacé inf. (grès)	1235-1336	saumures de champs pétro.	depuis 1974: 301500m ³
6	Barenburg	Dogger-grès	1012-1019	saumures de champs pétro.	depuis 1970: 4200m ³
7	Vogtei Siedenburg (2 puits)	Dogger-grès	1125-1165 860- 890	saumures de champs pétro.	depuis 1973 et 1977: 226700 m ³
8	Buchhorst (2 puits)	Crétacé inf. grès	1011-1031	saumures à polysulfures	depuis 1968: 32600m ³
9	Wittingen (2 puits)	Jurassique moyen Dogger (grès)	1533-1570 1746-1758	saumures	depuis 1977: 68000m ³ depuis 1979: 350 m ³
10	Itterbeck-Halle	Zechstein	1948-1959	boues de puits de pétrole	depuis 1970: 8800 m ³
11	Xanten	Trias inf. grès	600	saumures d'extraction de sel	accepté, mais pas encore injectées
12	Werra Potash (10 puits)	Zechstein dolomite	325- 525	saumures	depuis 1925: 400 Mm ³
13	Neuhof-Ellers	Permien inf. grès	≈ 700	ruissellement de dépôts de saumures	1971-1976: 180000 m ³
14	Moosburg/ Isar	Jurassique sup. calc. karstique	1100	acide chlorhydrique	depuis 1967: environ 16 Mm ³

3 - ASPECTS REGLEMENTAIRES ET INSTITUTIONNELS DE L'ENFOUISSEMENT SOUTERRAIN DES DECHETS INDUSTRIELS

Nota : Cette partie concerne exclusivement la situation française.

3.1. ORGANISATION ADMINISTRATIVE

On rappelle les administrations principalement intéressées à la conduite de la politique en matière d'élimination et de récupération des déchets industriels (7).

3.1.1. Ministère de l'Environnement

La Direction de l'Eau de la Prévention des pollutions et des risques est constituée par plusieurs services ou missions dont :

- le Service des Technologies propres et des Déchets, qui a pour mission de réduire le flux des déchets, d'accroître la récupération, d'éliminer et traiter les déchets qui ne peuvent être recyclés ;
- le Service de l'Environnement Industriel, qui est chargé de faire appliquer la réglementation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement et de délivrer aux Directions Régionales de l'Industrie et de la Recherche (DRIRE) les instructions concernant les prescriptions à imposer aux établissements industriels.

3.1.2. Ministère de l'Industrie

A l'échelon central, plusieurs directions sont concernées par les problèmes de déchets solides. La Direction de l'énergie et des matières premières est chargée de promouvoir notamment le recyclage des déchets.

A l'intérieur de cette direction, le Service des matières premières et du sous-sol élabore et met en application toutes mesures concernant la surveillance technique et la sécurité des mines et carrières ainsi que des travaux relatifs à l'utilisation du sol dont ceux d'enfouissement de déchets.

A l'échelon local, les DRIRE sont chargées en particulier de l'inspection des installations classées.

3.1.3. Autres organismes

A noter également que le Ministère de l'Intérieur, les Ministères de l'Agriculture, de la Santé, de l'Equipeement, sont à divers titres impliqués également dans les problèmes de déchets.

La multiplicité des compétences a abouti à la mise en place de comités de coordination interministérielle.

A côté de ces comités, on note également le rôle des collectivités locales qui contrôlent et sanctionnent les dépôts de toute nature, et celui des organismes consultatifs, en particulier le Comité national pour la récupération et l'élimination des déchets. Ce dernier est consulté sur les principaux dossiers de la politique de gestion des déchets : il peut notamment être amené à donner un avis sur le programme d'intervention de l'Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des Déchets (ANRED).

3.1.4. Rôle de l'ANRED

L'Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des Déchets (ANRED) est l'outil chargé d'appliquer et de mettre en oeuvre sur le terrain la loi du 15 juillet 1975, relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux.

La mission de l'ANRED est double : lever l'ensemble des obstacles à la mise en oeuvre de solutions appropriées d'élimination de déchets, ou au développement de leur valorisation. Parallèlement, l'Agence s'efforce d'orienter les agents économiques concernés vers les traitements les plus efficaces.

3.2. PROCEDURES PRECEDANT L'OUVERTURE D'UN STOCKAGE OU DEPOT SOUTERRAIN

Un centre de stockage de déchets constitue, au titre de la loi du 19 juillet 1976, une installation classée soumise à "Autorisation".

Un centre de stockage peut également, au titre de la loi du 15 juillet 1975, constituer une installation agréée pour le traitement de certaines catégories de déchets.

Le dossier de "demande d'autorisation d'exploiter" élaboré par l'industriel proposant, est composé :

- d'une étude d'impact,
- d'une étude de danger,
- d'une notice d'hygiène et de sécurité,
- éventuellement, d'une étude de sûreté,

et est soumis à enquête publique.

Ce dossier doit suivre la procédure d'autorisation qui comporte :

- l'avis des différents services administratifs concernés : Inspection des Installations Classées de la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement, Services Départementaux de l'Équipement, de l'Agriculture, de l'Action Sanitaire et Sociale, de la Sécurité Civile ;
- l'enquête publique ouverte à tous ;
- la consultation des Conseils Municipaux des communes touchées par le rayon d'affichage ;
- la consultation du Conseil Départemental d'Hygiène.

A l'issue de cette procédure, le Préfet accorde (ou non) l'autorisation de création de l'activité, concrétisée par un arrêté préfectoral.

L'étude d'impact, intégrée au dossier de demande d'autorisation, a une triple fonction :

- cette étude développe les conséquences éventuelles de l'installation sur l'environnement ; l'étude d'impact doit en particulier montrer quels moyens de prévention des nuisances ont été recherchés et sélectionnés ;
- c'est un outil d'information du public dans le cadre de l'Enquête publique ;
- c'est un outil de décision pour l'Autorité préfectorale.

L'étude d'impact ne traite que du cas de fonctionnement normal de l'installation, l'examen des cas de fonctionnements anormaux (incidents, accidents, etc.) relevant de l'étude de dangers.

L'étude de danger d'une installation présente un triple objet tout à fait similaire à celui de l'étude d'impact :

- montrer que la conception de l'installation a correctement pris en compte l'aspect "réduction des risques accidentels" pour l'environnement, en particulier aux plans géologique et hydrologique ;
- assurer l'information du public ;
- permettre à l'Autorité préfectorale de se prononcer sur l'autorisation de création.

La réduction des risques (en définissant le risque comme le couple gravité/probabilité d'un danger) doit s'appuyer sur une analyse qualitative dans le cas des installations à risque important. Il faut donc considérer que la réduction des risques doit être quantifiée par :

- l'estimation des effets d'un accident sur l'environnement (évaluation de la gravité) ;
- la probabilisation d'un tel événement (évaluation de la probabilité d'occurrence).

L'étude de danger donne également l'occasion de jeter les bases d'un véritable dossier de sécurité de l'établissement en projet, dossier mis à jour en permanence durant la durée d'exploitation (et au-delà dans le cas d'un stockage prolongé de déchets).

En complément, une étude de sûreté dont l'objectif principal est l'analyse critique de l'étude des dangers, pourra être réalisée par un organisme tiers.

Il faut noter une fois de plus, comme on l'a vu dans la partie précédente, que les projets ou ouvrages existants n'ont pas encore tenté

d'évaluer les conséquences de relargages de polluants à très long terme, suite à l'évolution naturelle du système de confinement géologique.

En dernier lieu, une notice d'hygiène et de sécurité précise la conformité de l'installation projetée avec les prescriptions réglementaires d'hygiène et de sécurité du personnel.

On peut maintenant examiner, sur les exemples réels de projets de dépôts récemment apparus en France, et décrits plus haut (GEOFIX en particulier), comment ont fonctionné ces dispositions administratives.

Le projet a, dès le départ, été envisagé comme une entreprise industrielle : le proposant GEOFIX a souhaité utiliser des cavités existantes lessivées dans le sel pour "absorber" une partie des déchets dangereux d'origine industrielle produits dans les régions du Sud de la France. Le dossier présenté à l'enquête publique a suivi les filières administratives décrites plus haut ; parallèlement, et ceci est un spectaculaire exemple du "Syndrome NIMBY", l'opinion publique s'est progressivement émue de ce qui n'aurait pu être qu'une affaire locale ou régionale, transformant l'examen local d'un dossier technique en un âpre débat "médiatique" d'importance nationale, certes sain et souhaitable en régime démocratique, mais peut-être trop passionné (ou passionnel ?).

En particulier, ce débat n'a guère, sinon pas du tout, permis de quantifier les conséquences éventuelles à long terme d'un dépôt de ce type sur la biosphère ; l'aurait-on d'ailleurs tenté, qu'il aurait manqué une autorité compétente, nationalement établie et reconnue, pour juger de l'acceptabilité de ces conséquences.

Il ressort de cet exemple récent que la dispersion et la multiplicité des intervenants et le manque de structures appropriées à l'échelle nationale, semblent bien caractériser pour l'instant le processus administratif ayant à connaître des projets de dépôt souterrain de déchets toxiques, et à statuer sur leur acceptabilité.

3.3. IMPLANTATION D'UN DEPOT SOUTERRAIN

On relève dans le projet d'arrêté ministériel sur la mise en décharge de déchets industriels spéciaux, du 14 mai 1991, l'article 3 du chapitre I, qui crée un "périmètre d'isolement" à 200 m autour de la décharge. A l'intérieur de ce périmètre toute construction d'habitations et d'établissements recevant du public est interdite.

De plus une décharge n'est pas autorisée dans le périmètre de protection éloigné d'un captage.

En ce qui concerne l'implantation d'un dépôt souterrain de déchets toxiques, un projet de loi s'inspirant de la législation applicable au stockage d'hydrocarbures, était envisagé, mais à ce jour il n'existe pas de législation adaptée au dépôt en souterrain, de déchets toxiques non radioactifs. Cette situation devrait rapidement évoluer (voir ci-dessous).

3.4. ASPECTS JURIDIQUES (26)

En premier lieu, la conception immobilière développée par le Code Civil subordonne la réalisation d'un ensemble souterrain de stockage à l'accord préalable de tous les propriétaires des sols sous lesquels auront lieu les stockages.

Le droit de propriété s'exerce sur tout ce qui constitue le sous-sol d'une propriété : terre, eaux et aussi vides. Bien que la propriété du sous-sol ne s'étende pas aux gisements souterrains qui y sont contenus, l'existence d'une concession minière n'affecte les droits du propriétaire du sol que dans la mesure nécessitée par l'extraction du minerai.

Il en résulte que la réalisation d'un stockage souterrain nécessite soit la pleine propriété des terrains sous lesquels le stockage est envisagé, soit l'accord préalable de tous les propriétaires.

La cession du tréfonds d'un bien immobilier à caractère de vente immobilière doit faire l'objet d'une publication au bureau des Hypothèques.

En second lieu, on doit considérer la police qui régit cette activité.

La police applicable en l'état actuel de la législation est celle des installations classées. Cette police est applicable à condition que les déchets proviennent exclusivement d'installations classées. S'ils proviennent par exemple de laboratoires médicaux, ils ne peuvent rentrer dans cette catégorie.

Enfin, le problème particulier de la concomitance d'une activité minière et de dépôt souterrain soulève quelques problèmes. La coexistence en un même point du sous-sol de droits distincts appartenant à des titulaires distincts amènent à considérer que les vides souterrains affectés ultérieurement au stockage doivent être préalablement abandonnés selon les règles du droit minier avant d'être affectés à une autre activité, soit par abandon soit par délaissement. L'abandon des travaux exclut tout contrôle ultérieur de l'exploitant sur la concession ; en revanche, le délaissement oblige le titulaire du permis minier à maintenir une surveillance sur les chantiers délaissés et à informer le Directeur régional de l'Industrie et de l'Environnement ou le maire, de tout fait susceptible de compromettre la sécurité et la santé publique.

On doit privilégier la procédure de l'abandon pour éviter la juxtaposition de la police des mines et celle des installations classées.

Autre point particulier à envisager : l'éventuel usage commun de certains ouvrages aux exploitations de la mine et du stockage.

L'usage commun des puits par exemple, après accord avec le titulaire du titre minier et le propriétaire du terrain, sera soumis d'une part à la police des mines, d'autre part à celle des installations classées. En cas d'accident, il faudra établir quelle activité aura entraîné le dommage.

En troisième lieu, il faut envisager les conséquences à long terme des enfouissements de déchets au point de vue de la responsabilité civile, en cas de dommages.

Cette responsabilité ne peut incomber au propriétaire du terrain ; celle-ci n'est valable que pour un immeuble bâti et si les dommages liés à la ruine du bâtiment sont causés par un vice de construction.

Les dommages provoqués par la mise en dépôt souterrain des produits toxiques, devraient être réparés sur la base de l'article 1384, aux termes duquel on est responsable des choses que l'on a sous sa garde.

Les déchets enfouis continuent à être sous la responsabilité du titulaire de l'autorisation de mise en dépôt. Le responsable sera celui à qui sont remis, à la suite d'un contrat, les déchets, lui conférant ainsi la qualité de détenteur quitte à celui-ci à se retourner contre son co-contractant en cas de faute.

Enfin, il faut noter que la responsabilité civile liée au dépôt n'est pas limitée dans le temps, hormis la prescription de droit commun qui permet d'exclure sa responsabilité si pendant trente ans, après survenance du dommage, il n'est pas demandé réparation.

Il est clair que l'application de ces notions juridiques pose quelques problèmes si l'on veut légiférer à propos d'éventuels relargages de polluants, à partir d'un dépôt souterrain, ne pouvant survenir que dans un futur extrêmement lointain.

Remarque :

A la date de rédaction du rapport, un projet de loi relatif à l'amélioration des conditions d'élimination des déchets est en cours d'élaboration. Ses dispositions visent à compléter et/ou modifier la loi n° 75-633 du 15 juillet 1975. Certaines d'entre elles, directement liées au stockage/enfouissement en souterrain, sont brièvement évoquées ici :

- dans le Titre 1er, dispositions générales : un article 4 prévoit que les installations d'élimination des déchets restent sous la surveillance de l'administration "aussi longtemps que subsistent des dangers ou des inconvénients pour des intérêts visés à l'article 1er (de cette loi)" ;
- dans le Titre 2, dispositions renforçant la sûreté des stockages de déchets, on note en particulier : un projet d'article 8 créant un fonds pour la surveillance d'anciens stockages de déchets ;
- dans le Titre 3, sont énumérées les dispositions interdisant l'incinération et l'immersion de déchets en mer ;
- le Titre 4 réglerait les dispositions foncières relatives au code de l'expropriation et au Code minier.

Il est naturellement prématuré de préjuger de l'efficacité de ces nouvelles dispositions, actuellement à l'état de simples projets.

CONCLUSION

L'enfouissement souterrain apparaît, parmi d'autres options actuellement envisageables, comme une solution appropriée pour la "mise à l'écart" de déchets ultimes toxiques ; elle semble en particulier compatible avec un "développement durable" des sociétés industrialisées.

A la date de rédaction du rapport, la situation française concernant l'enfouissement souterrain de déchets toxiques est la suivante :

1. Seule une petite partie des déchets industriels, en particulier, les résidus "ultimes" de la dépollution, hautement toxiques, apparaît justiciable de l'enfouissement en souterrain.
2. La réalisation technique de cavités de dépôt en souterrain, et leur exploitation ordonnée, ne semble pas poser de problème, témoin l'installation de Herfa-Neurode en Allemagne.
3. Le concept d'isolation se limite actuellement à envisager une barrière "physique" entre les déchets toxiques enfouis et l'environnement (incluant l'homme) ; l'enfouissement en milieu salin, réputé dépourvu de circulation d'eau, apparaît comme l'option à favoriser systématiquement (exemple : projets de Varangéville et de Wittelsheim en France). Il n'existe apparemment pas d'évaluation globale de sûreté à long terme tendant à intégrer le rôle potentiel de "filtre géochimique" que peut aussi jouer une formation géologique judicieusement choisie. Ceci est en partie dû à la rareté des données géochimiques pertinentes concernant les polluants toxiques majeurs tels les métaux lourds. Corollairement, l'inventaire national des sites potentiellement adéquats reste à établir.
4. Malgré un cadre réglementaire de plus en plus complet, l'éventuelle création d'un dépôt souterrain pour déchets toxiques pose en France des problèmes de compétence ; actuellement, l'initiative est laissée aux industriels, et il n'existe pas d'Autorité indépendante et compétente pour juger les multiples facettes permettant d'évaluer l'acceptabilité d'un projet de dépôt souterrain.

L'existence d'une telle Autorité serait probablement de nature à réduire les craintes des populations sur les sites où de tels dépôts sont envisagés.

5. Un projet de loi en cours d'élaboration, relatif à l'amélioration des conditions d'élimination des déchets devrait apporter des solutions satisfaisantes aux problèmes légaux et juridiques entraînés par la création, l'exploitation et la fermeture d'un dépôt de déchets toxiques.
6. Dans tous les cas, la réglementation sera influencée par les directives élaborées ou en projet au niveau de la Communauté européenne.

REFERENCES

1. Projet de Directive du Conseil concernant la mise en décharge des déchets. Projet n° 6 : 20 (11/90), Bruxelles.
2. Exemple de réalisation de stockage souterrain de produits industriels toxiques. "Stockage en souterrain", Journées d'étude organisées à Paris, 13-15 novembre 1990, ENPC.
3. Technologies and management strategies for hazardous waste control. Congress of the United States, Office of Technology assessment, march 1983.
4. Convention d'Oslo, 15 février 1972 (publiée par Décret n° 74-494 du 17 mai 1974, Journal Officiel du 21).
5. Convention de Londres, 29 décembre 1972 (Décret du 28 décembre 1977). Amendement aux annexes : Décret n° 82-426 du 19 mai 1982 (Journal Officiel du 25).
6. Rapport sur l'élimination des déchets industriels, rapport SERVANT, 1984. Rapport Documentation Française, Paris.
7. Administrations et organismes intervenant dans l'élimination et la récupération des déchets. Direction de l'Eau et de la Prévention des Pollutions et des Risques, novembre 1989.
8. "Notre avenir à tous" (rapport Brundtland), traduction française Ed. du Fleuve, Montréal, 1988.
9. Déchets : le colloque de Lassay. La Lettre de l'Environnement n° 87, 4 mars 1991.
10. Plan National pour l'Environnement, juin 1990.
11. Problems of underground disposal of waste. Report of the IAEG, Commission n° 14, Bull. Geol. Ing., n° 39, avril 1989.
12. Evacuation des déchets radioactifs en formations géologiques. Panorama de l'état actuel des connaissances, AEN et CCE, publié par OCDE, 1984.
13. GEOFIX. Projet GEOFIX. Etude d'impact et des dangers. GK/DT/89/496, juin 1989.
14. Lorraine-Environnement. Stockage contrôlé de déchets industriels dans la mine de sel gemme de Varangéville. Tome 2, non daté.
15. ECETOC (European Chemical Industries Ecology and Toxicology Centre). Hazard assessment of chemical contaminants in soil. Rapport Technique n° 40, Bruxelles, 1990.
16. AARVOLL M., BARBO T., HANSEN R., LÖÖHOLT J.- Storage of industrial waste in large rock caverns. Int. Symp. Large rock caverns, Helsinki, 1986.

17. ANDURAND.- Eléments de sûreté chimique et de désastologie. Secr. Etat chargé Environnement et Prévention des Risques Technologiques et Naturels Majeurs, décembre 1989.
18. ARNOULD M., SMEDES H.W. (Editors).- Applied Geosciences for low-level radioactive and chemical wastes. Engineering Geology, vol. 30, n° 1, mars 1991.
19. AUST H.- Deep-well waste disposal in the Federal Republic of Germany. A state of the Art report. The Science of the Total Environment, 21 (1981), Elsevier Publ. Comp. Amsterdam.
20. AUST H.- Fragen des Umweltschutzes bei der Abwasserversenkung in tiefliegende Grundwasserleiter. Ber. 5, Nat. Tag. Ing. Geol. 1985 Kiel.
21. BARRÈS M., LALLEMAND-BARRÈS A.- Gestion, élimination et stockage des déchets urbains et industriels. Nouvelles orientations françaises et européennes et projets réglementaires en cours d'élaboration. BRGM, Note d'information interne (1991 4S/ENV 5), février 1991.
22. BEREST P.- Problèmes de mécanique associés au stockage souterrain. Thèse de doctorat, ENSMP, 1989.
23. CHAPMAN N.A., Mc KINLEY I.G.- The geological disposal of nuclear waste. John Wiley et Sons, 1987.
24. CLERC-RENAUD A.- La réalisation de réservoirs dans les gisements de sel. Industrie Minérale, tome 54, n° 2, décembre 1972.
25. COME B., CHAPMAN N.A.- Natural analogues in radioactive waste disposal. GRAHAM et TROTMAN pour CCE, 1987.
26. DEPARIS O.- Les aspects juridiques liés au stockage de déchets industriels techniques. "Stockage en souterrain", Journées d'étude organisées à Paris, 13-15 novembre 1990, ENPC.
27. DESTOT M.- Rapport sur les problèmes posés par les déchets industriels. Office parlementaire d'évaluation des choix technologiques, 1991.
28. DRESCHER J.- Disposal of domestic and non radioactive industrial wastes. Rapport inédit.
29. DUBOST L.- Contexte et conditions générales de la création d'un stockage profond de déchets industriels. Document ANRED, octobre 1988.
30. FUNDERBURK R.- Disposal in salt: the fifth alternative. Pollution Engineering, July 1984.
31. GORDON W., BLOOM J.- Limits to underground injection as a hazardous waste disposal method. Hazardous waste and hazardous materials, vol. 2, n° 4, 1985.

32. GOUBIER R.- Le stockage profond des résidus industriels polluants : aspect technique. "Stockage en souterrain", Journées d'étude organisées à Paris, 13-15 novembre 1990, ENPC.
33. HANAMURA T.- Japan's new frontier strategy: underground space development. Tunneling and underground space technology, vol. 5, n° 1/2, 1990.
34. HUGOUT B.- Le stockage souterrain des hydrocarbures liquides et gazeux en cavités salines. "Stockage souterrain", Journées d'étude organisées à Paris, 13-15 novembre 1990, ENPC.
35. JOUANY J.M.- L'écotoxicologie, discipline fondamentalement multivariée. Revue "Références INERIS", n° 1, mars 1991.
36. KOROTCHANSKY A.N., MITCHELL J.- Rejet de déchets dans des nappes profondes. Congrès Géol. Intern., Canada, 1972. Section II : Hydrogéologie.
37. LALLEMAND-BARRÈS A.- Le rejet de déchets liquides par injection dans le sous-sol. Exemples de réalisations. Rapport BRGM 82 SGN 991/STO, décembre 1982.
38. LAMOREAUX P.E., VRBA J.- Hydrogeology and management of hazardous waste by deep-well disposal. IAH, Vol. 12/1990, Verlag Heinz Heise.
39. LAVILLE-TIMSIT L.- Impacts on soil related to industrial activities: Part III. Effect of metal mines on soil pollution. Scient. basis for soil protection in European Community. BARTH H. et L'HERMITE P. Edts., 1987.
40. LANGER M., WALLNER M., WASSMANN Th.- Gebirgsmechanische Bearbeitung von Stabilitätsfragen bei Deponiekavernen im Salzgebirge. Kali und Steinsalz, Bd 9 (1984) Heft 2.
41. LANGER M.- Waste disposal in the Federal Republic of Germany: concepts, criteria, scientific investigations. N° 39, Paris 1989, Bull. of Int. Ass. Eng. Geology.
42. LANGER M., WALLNER M.- Solution-mined salt caverns for the disposal of hazardous chemical wastes. Bull. Int. Ass. Eng. Geol., n° 37, Paris 1988.
43. LANGER M.- Stockage de produits et déchets chimiques en mines abandonnées et cavités de sel. Techniques, sûreté, protection de l'environnement. Rapport du Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hanovre, 1986.
44. LEHR J.H.- Underground injection: a positive advocate. GWMR, summer 1986.
45. MASURE Ph., GODEFROY P., IMAUVEN C.- Les analyses de sûreté du confinement géologique des déchets radioactifs à vie longue. CCE, rapport EUR 8587, 1983.

46. MILLER C., FISCHER T., et al.- Flow and containment of injected wastes. GWMP, summer 1986.
47. PAQUE M.J.- Classe I injection well performance survey. Groundwater monitoring review, summer 1986.
48. PÉROL E.- Déchets toxiques : comment les maîtriser ? Colloque de Lassay, Présidence de l'Assemblée Nationale, Paris, 17 janvier 1991.
49. ROSTAGNAT M., SPIETH P.- Le stockage souterrain : un élément de la politique de gestion des déchets industriels. "Stockage souterrain", Journées d'étude organisées à Paris, 13-15 novembre 1990, ENPC.
50. SCHNEIDER H.J.- Enddeponierung von Sonderabfällen in Salzkavernen, eine wesentliche Ergänzung zur Obertagedeponie. Ber. 5 Nat. Nag. Ing. Geol., p. 75-80, 3 Abb Kiel 1985.
51. SCHNEIDER H.J.- Geotechnical requirements of subsurface repositories in mines, rock and salt caverns for interim or final disposal of hazardous wastes. Bull. Ass. Int. Geol. de l'ingénieur, n° 37, Paris 1988.
52. SCHNEIDER H.J.- Geotechnische Anforderungen an Untertagedeponien in Bergwerken, Fels und Salzkavernen zur Zwischen- oder Endlagerung von Sonderabfällen. Forschung, Planung und Betrieb, Heft 12/1989.

ANNEXE

Revue : Etude préliminaire du comportement des
principaux métaux toxiques en milieux aqueux
(rapport R 32271 GCH SGN/91 par H. PAUWELS)

S O M M A I R E

RESUME	2
INTRODUCTION	3
1. LES PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES REGLANT LA MOBILITE DES METAUX	5
1.1 La formation de complexes	5
1.2 Les réactions de dissolution-précipitation	7
1.3 L'adsorption des métaux à la surface des solides	8
2. LES PRINCIPALES VARIABLES INFLUENCANT LE COMPOR- TEMENT DES METAUX	10
2.1 le pH	10
2.2 les conditions rédox	13
2.3 les chlorures	15
3. ETUDE PAR ELEMENT	17
3.1 le cadmium	17
3.2 le nickel	19
3.3 le cuivre	20
3.4 le plomb	22
3.5 le mercure	23
3.6 l'arsenic	25
3.7 l'étain	27
3.8 le chrome	28
4. COMPARAISON ENTRE LES ELEMENTS	31
5. CONCLUSIONS	32
REFERENCES	34

RESUME

Les réactions chimiques de formation de complexes, de dissolution/précipitation, et d'adsorption/désorption dans lesquelles peuvent être entraînés les métaux lourds lorsqu'ils se trouvent dans le milieu naturel en présence d'eau sont examinées. L'effet de différents paramètres chimiques et physiques sur le comportement des métaux est aussi discuté.

Le comportement dans le milieu géologique des huit principaux métaux lourds toxiques : arsenic, cadmium, chrome, cuivre, étain, nickel, mercure, et plomb est présenté. La chimie en milieu naturel de chacun de ces métaux est décrite sous forme de fiche. Tout d'abord, les différents degrés d'oxydation du métal sont mentionnés. Les différents complexes qui peuvent se former sont décrits et leur fréquence discutée. Une liste des minéraux qui peuvent précipiter ou coprecipiter le métal est donnée. Enfin, le comportement de chaque métal dans les réactions d'adsorption est discuté.

INTRODUCTION

Ce document a été réalisé dans le cadre d'une étude bibliographique sur le stockage profond des déchets hautement toxiques. Il concerne le comportement géochimique des principaux métaux toxiques dans l'environnement ; leur interaction avec le milieu géologique. L'attention est alors portée sur l'éventuelle mobilité de ces éléments dans le milieu naturel.

L'eau couvre 70% de la surface de la terre. Même si la plus grande partie est l'eau salée des océans, le cycle hydrologique domine les processus qui se passent à la surface de la terre. Ainsi, l'eau est le principal agent de transport des métaux dans le milieu géologique. Ils peuvent migrer alors qu'ils sont dissous dans l'eau, ou alors qu'ils sont associés à des particules solides en suspension dans l'eau. L'eau est aussi le milieu privilégié où les métaux subissent des réactions chimiques ou biologiques. Certaines de ces réactions induisent des changements de phases, tels que la mise en solution ou l'entraînement lors de la formation d'une phase solide ; les mécanismes de transport des métaux varient, leur mobilité est alors affectée. Il apparaît donc important de comprendre de façon détaillée quels sont les phénomènes qui retardent ou diminuent le transport des métaux et ceux qui au contraire accroissent leur mobilité.

De part les réactions chimiques qui peuvent les affecter, les métaux, dans le milieu géologique, peuvent être dissous dans l'eau et se présenter sous forme d'ions métalliques libres (par exemple, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}), ou être complexés avec d'autres ions présents dans la solution (par exemple, $\text{Ni}(\text{OH})^+$, CuCl^+ , $\text{Cd}(\text{HCO}_3)^+$). Ils peuvent également être précipités et ainsi former un minéral, ou être adsorbés à la surface de particules solides. La figure 1 indique par quel mécanisme le métal est transporté selon la forme dans laquelle il se trouve. On voit également sur cette figure que les différentes formes sont étroitement liées les unes aux autres.

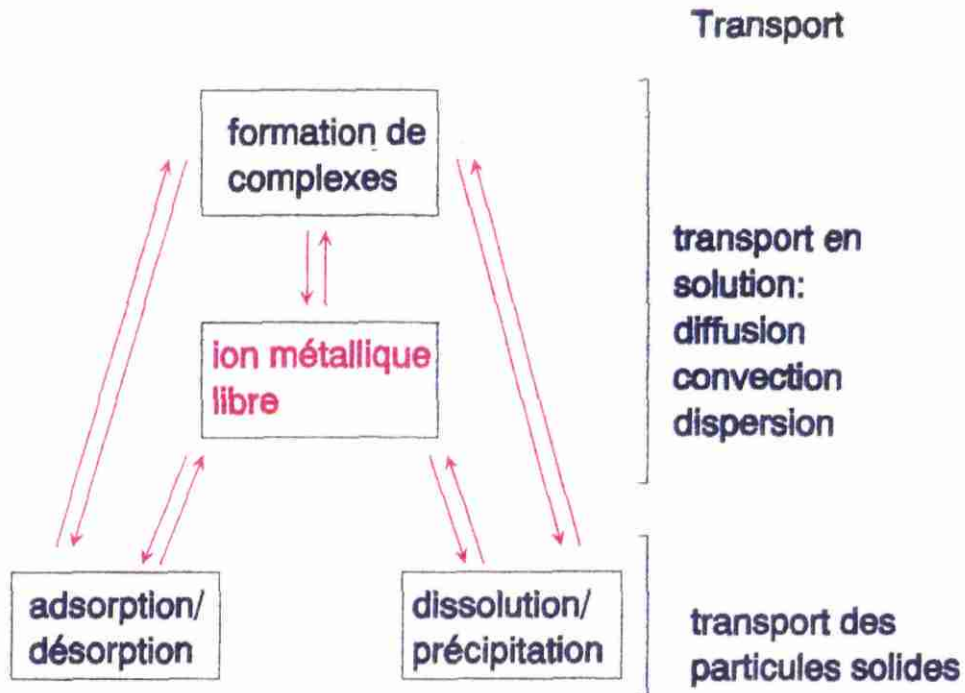


Figure 1: Réactions et transport des métaux dans le milieu naturel.

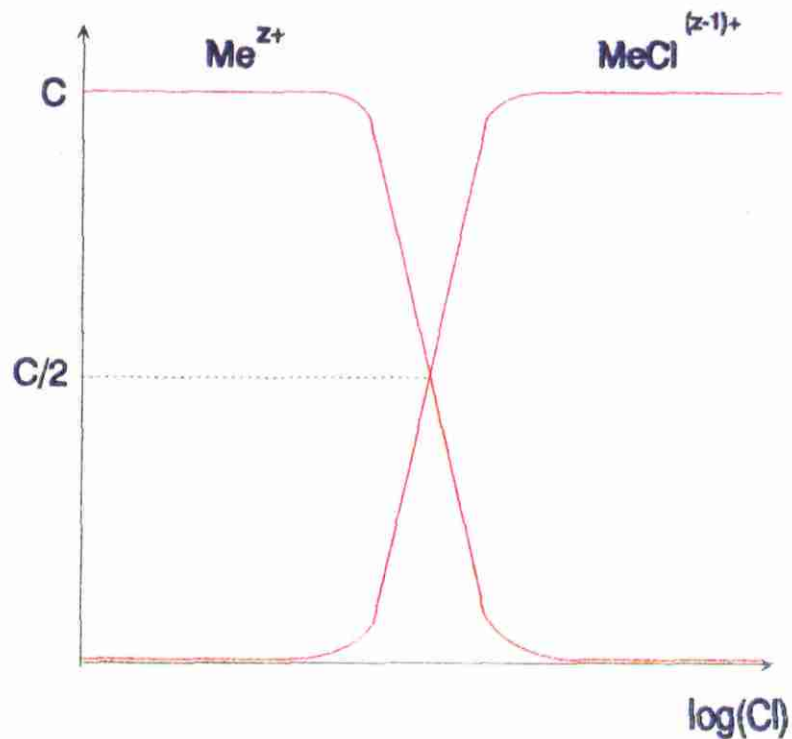


Figure 2: Complexation d'un ion métallique par les ions chlorures.

1. LES PRINCIPALES REACTIONS CHIMIQUES REGLANT LA MOBILITE DES METAUX

Les principales réactions que peuvent subir les métaux lourds sont décrites au cours de ce paragraphe. Cependant, pour obtenir des informations complémentaires sur les réactions géochimiques susceptibles de se produire dans le milieu naturel, on pourra se référer aux publications de Mattigod et al. (1981), Bourg (1988) et de Michard (1989).

1.1 La formation de complexes

Les métaux lourds réagissent avec les autres espèces en solution pour former de nouvelles espèces dissoutes : ce sont les réactions de formation de complexes. Elle sont généralement exprimées selon :



où Me est l'ion métallique de charge $z+$

L est l'agent complexant de charge $y-$

a et b sont des coefficients stoechiométriques

Par exemple, la complexation du cadmium (Cd) par les ions chlorures s'écrit :



Les principaux agents complexants sont les halogénures (chlorures (Cl^-), fluorures (F^-)...), les sulfates (SO_4^{2-}), les sulfures (HS^-), les bicarbonates (HCO_3^-) et les composés organiques. Les complexes formés sont plus ou moins stables selon le métal. Ils peuvent être cationiques (chargés positivement, par exemple CdCl^+), ils peuvent être anioniques (chargés négativement, par exemple CdCl_3^-), ou être neutres (par exemple CdCl_2).

La spéciation du métal en milieu aqueux est la distribution du métal entre ses différents complexes. La concentration en solution aqueuse représente la somme de ces espèces.

Par exemple, dans l'eau de mer, la concentration totale moyenne en plomb est de 2,07 nanogrammes par kilogramme d'eau. Sa concentration totale analytique s'écrit :

$$[\text{Pb}] = [\text{PbCO}_3^0] + [\text{PbCl}^+] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{PbCl}_2^0] + [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbCl}_3^-] + [\text{PbCl}_4^{2-}] + [\text{Pb}(\text{HCO}_3)^+] + [\text{Pb}(\text{SO}_4)^0] + [\text{Pb}(\text{OH})_2^0] + [\text{Pb}(\text{OH})_3^-] + [\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}] + [\text{PbF}^+] + [\text{PbF}_2^0] \quad (3)$$

Les espèces sont indiquées à peu près par ordre d'importance décroissante. Les espèces prédominantes sont PbCO_3^0 et PbCl^+ et dans une moindre mesure $\text{Pb}(\text{OH})^+$, PbCl_2 et Pb^{2+} . On remarque que la proportion

d'ion libre Pb^{2+} (environ 0,06 nanogrammes par Kg) est très faible par rapport aux complexes.

Pour un métal donné, la formation des complexes dépend de la composition totale de la solution dans laquelle il se trouve:

- Elle dépend de la concentration en chacun des agents complexants. Le diagramme de la figure 2 illustre pour un métal quelconque la répartition entre l'espèce libre et le complexe chloruré en fonction de la concentration totale en ions chlorures de la solution aqueuse. Ce type de diagramme est très utilisé par les géochimistes pour représenter, quelque soit la problématique, la répartition d'une espèce en fonction de la teneur d'une autre. On observe qu'aux faibles teneurs en chlorures, le métal est présent en solution sous forme d'ion métallique libre, puis lorsque la teneur en chlorures augmente, il se trouve être complexé ;
- La formation de complexes dépend aussi de la concentration des autres métaux dans la solution. Ils vont aussi former des complexes et ainsi diminuer la quantité d'agents complexants disponibles ;
- Enfin, les réactions de formation de complexes dépendent, comme les autres réactions chimiques, de la température du milieu.

Ainsi il apparaît que pour calculer la spéciation d'un métal, il est nécessaire de connaître la composition totale de la solution et certains paramètres physiques, le principal étant la température.

Les conditions de formation des complexes ne sont pas identiques pour tous les métaux. Certains restent préférentiellement à l'état d'ion métallique libre, alors que d'autres sont, dans les mêmes conditions, fortement complexés. Certains agents complexants forment des composés très stables avec un métal donné alors qu'ils sont inertes vis-à-vis d'un autre métal.

Dans le cadre du stockage de déchets toxiques, le calcul de la spéciation est nécessaire pour deux raisons:

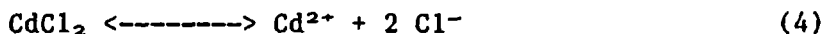
- pour prévoir les réactions qui peuvent affecter le métal (dissolution/précipitation, adsorption/désorption) et donc sa mobilité. En effet, la formation de complexes a tendance à cacher la présence du métal dans la solution (la proportion d'ions métalliques libres diminue) et ainsi à augmenter la solubilité du métal vis-à-vis des phases minérales qui peuvent se former ;

- et d'autre part, parce que la complexation du métal avec des constituants minéraux ou organiques réduit sa toxicité, l'ion métallique libre étant l'espèce la plus toxique.

1.2 Les réactions de dissolution-précipitation

Il s'agit de réactions faisant intervenir les espèces dissoutes et des espèces solides. Selon la composition de la solution, un minéral peut se dissoudre ou précipiter.

Considérons par exemple, la dissolution d'un sel ; le chlorure de cadmium CdCl_2 :



Une constante thermodynamique (K_s) est associée à cette réaction. Toute constante thermodynamique dépend de la pression et de la température mais est indépendante de la composition de la solution.

Si les concentrations (ou plus exactement, les activités) en solution des ions Cd^{2+} et Cl^- vérifient la relation suivante:

$$[\text{Cd}^{2+}] * [\text{Cl}^-]^2 = K_s \quad (5)$$

alors la solution est à l'équilibre avec le chlorure de cadmium. Le sel ne se dissoudra plus.

$$\text{Si } [\text{Cd}^{2+}] * [\text{Cl}^-]^2 < K_s \quad (6)$$

la solution est sous saturée vis-à-vis du minéral, celui-ci a donc tendance à se dissoudre.

$$\text{Par contre, si } [\text{Cd}^{2+}] * [\text{Cl}^-]^2 > K_s \quad (7)$$

La solution est sursaturée vis-à-vis de CdCl_2 . La solution est alors dans un état métastable et CdCl_2 peut précipiter de façon à ce que l'égalité soit atteinte entre $[\text{Cd}^{2+}] * [\text{Cl}^-]^2$ et K_s .

Ces réactions dépendent de la composition totale de la solution. On voit par exemple que la formation de complexes augmente la solubilité des métaux puisque dans ce type de réaction, c'est l'ion métallique libre qui intervient.

Les réactions de dissolution ou de précipitation sont rarement instantanées, la solution peut rester dans un état métastable plus ou moins longtemps selon la nature de la phase solide.

Les constantes K_s des minéraux dépendent de la température, elles sont généralement connues avec une incertitude variable et dépendent du degré de cristallinité du minéral.

1.3 L'adsorption des métaux à la surface des solides

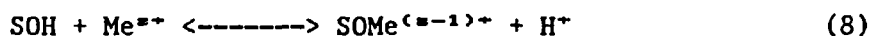
Ce type de réactions, comme le précédent, fait intervenir des espèces dissoutes et des espèces solides.

Les ions présents en solution peuvent se fixer à la surface des solides. Lorsque le solide est mal cristallisé, sa surface totale (ou surface spécifique) devient très grande. La fixation des ions est alors un processus important qui règle la composition des ions en solution. Les théories de l'adsorption sont complexes et diverses ; le modèle de surface est le plus utilisé par les géochimistes. Il peut être schématisé de la façon suivante :

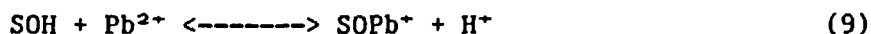
Les ions présents à la surface des particules solides (notés S) attirent les ions de la solution et en particulier les ions hydroxydes OH^- . Ainsi, la surface d'une particule solide peut être représentée par une multitude de liaisons entre S et OH^- (S-OH).

A leur tour, les sites S-OH vont réagir avec les ions en solution, ils vont pouvoir capter les ions métalliques.

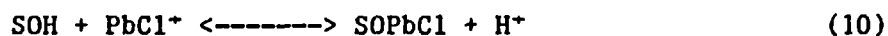
Les cations métalliques (Me^{n+}) sont adsorbés selon une réaction du type:



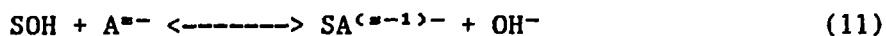
Par exemple, l'adsorption du plomb Pb^{2+} s'écrit:



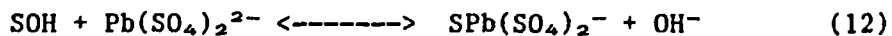
Les complexes des métaux considérés peuvent aussi être adsorbés. Ainsi lorsque le plomb est complexé avec des ions chlorures, la réaction d'adsorption s'écrit:



Sous forme anionique, les métaux peuvent aussi être adsorbés. L'équation générale s'écrit:



Par exemple, le complexe sulfaté du plomb ($\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$) s'adsorbe selon l'équation:



L'adsorption des complexes d'un métal peut être plus efficace ou moins efficace que celle de l'ion libre du métal. Cela dépend du métal, du complexe et de la nature de la phase adsorbante.

Différentes phases sont connues pour adsorber les métaux lourds : SiO_2 , $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, MnO_2 , la calcite, la montmorillonite, la kaolinite, les colloïdes (fines particules en suspension non cristallisées) et la matière organique. L'adsorption des métaux a souvent été étudié sur des échantillons de sol ou de sédiments aquatiques d'un site donné et les auteurs n'ont alors pas regardé quelle phase minérale ou organique de leurs échantillons adsorbait plus particulièrement les métaux.

Comme les réactions précédentes, l'adsorption est une réaction réversible. Lors d'un changement des conditions chimiques du milieu, les métaux peuvent être désorbés de la surface des solides.

2 LES PRINCIPALES VARIABLES INFLUENÇANT LE COMPORTEMENT DES METAUX

Le comportement des métaux lourds est essentiellement réglé par trois types de réactions:

- les réactions de formation de complexes
- les réactions de dissolution/précipitation
- les réactions d'adsorption/désorption.

La composition chimique de la solution joue un rôle prépondérant dans la réalisation de ces réactions. Certaines variables sont plus importantes que d'autres. C'est leur influence que nous abordons dans ce chapitre.

2.1 le pH

Puisque l'eau H_2O est capable de donner des protons H^+ ou des ions hydroxydes OH^- selon la réaction:



on voit aisément que ces deux ions sont présents dans les solutions.

La concentration en ions H^+ d'une solution est représentée par la notion de pH:

$$pH = - \log_{10}[H^+] \quad (14)$$

où [] représente la concentration (plus exactement, l'activité)

A 25°C, sa valeur maximale est $pH=14$. La neutralité est située à $pH=7$, Les solutions au pH inférieur à 7 sont dites acides, les solutions au pH supérieur à 7 sont dites alcalines.

Il s'agit d'un paramètre important qui détermine les réactions en solution.

Ainsi, la spéciation d'un métal varie avec le pH. A titre d'exemple, la figure 3 représente la répartition du cadmium dans une eau de rivière selon son pH. A $pH=6$, le cadmium est essentiellement sous forme d'ion libre Cd^{2+} , alors qu'à $pH=9$, les deux espèces prédominantes sont l'ion libre et le complexe des carbonates.

Le pH influe aussi sur les réactions de dissolution-précipitation. Selon sa valeur, certains minéraux sont plus ou moins solubles. C'est le cas des minéraux carbonatés et notamment du carbonate de nickel ($NiCO_3$). Si l'on considère l'équilibre :



Lors d'une diminution de la concentration en ion H^+ (augmentation du pH), la réaction a tendance à se faire vers la droite afin de garder l'équilibre, ainsi le carbonate de Nickel va précipiter. Par contre, si la concentration en ions H^+ augmente (diminution du pH), le carbonate de Nickel va se dissoudre

Les minéraux contenant des sulfures présentent aussi une solubilité qui dépend du pH. Ainsi, si l'on considère l'équilibre avec la galène (PbS) :



Une augmentation du pH favorise également la précipitation de la galène.

L'effet du pH est inverse sur la solubilité de l'orpiment (As_2S_3). Une augmentation du pH provoque sa dissolution :



En effet, cette fois le minéral et les ions H^+ ne sont pas situés du même côté de l'équation.

La solubilité de beaucoup de minéraux dépend directement du pH. Parmi les minéraux qui peuvent être cités dans le cadre de cette étude, il s'agit essentiellement des carbonates, des sulfures, des phosphates et des minéraux argileux.

Les réactions d'adsorption dépendent aussi du pH, puisque elles font intervenir, soit des ions H^+ soit des ions OH^- (équations 8 à 12). Un exemple type d'adsorption en fonction du pH est représenté par la figure 4. Les cations s'adsorbent plus facilement quand le pH augmente, au contraire, l'adsorption des anions diminue avec le pH. Le positionnement des courbes dans le diagramme dépend du métal, de la forme dans laquelle il se trouve (nature du complexe), de l'adsorbant et de sa concentration. Compte-tenu de l'influence du pH sur la formation des espèces complexées, l'adsorption des métaux dans les eaux naturelles ou plusieurs agents complexants sont présents est plus compliquée. Ainsi, la courbe d'adsorption en fonction du pH peut être irrégulière et par exemple présenter un maximum (Fig.5).

Quelle que soit la réaction chimique (complexation, dissolution, adsorption), l'effet du pH n'est pas régulier : dans une certaine gamme de pH, une variation importante de la concentration en ions H^+ induit des variations infimes du comportement des métaux, alors que dans une

Spéciation du Cadmium dans une eau de rivière

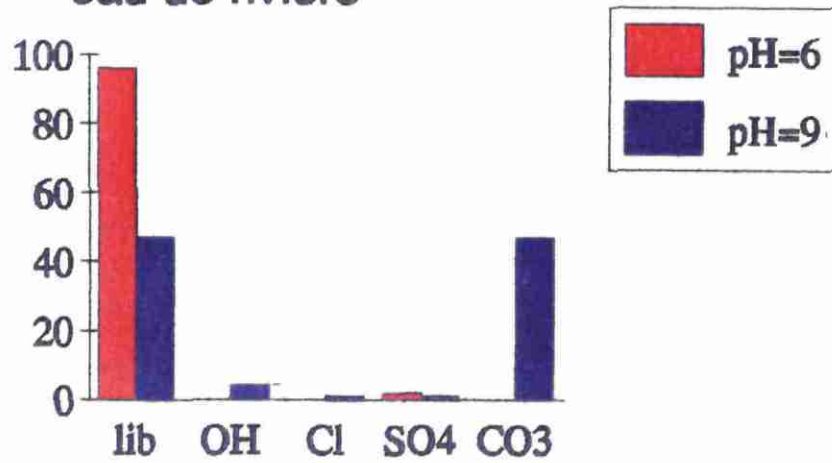


Figure 3: Spéciation du cadmium d'une eau de rivière en fonction du pH.

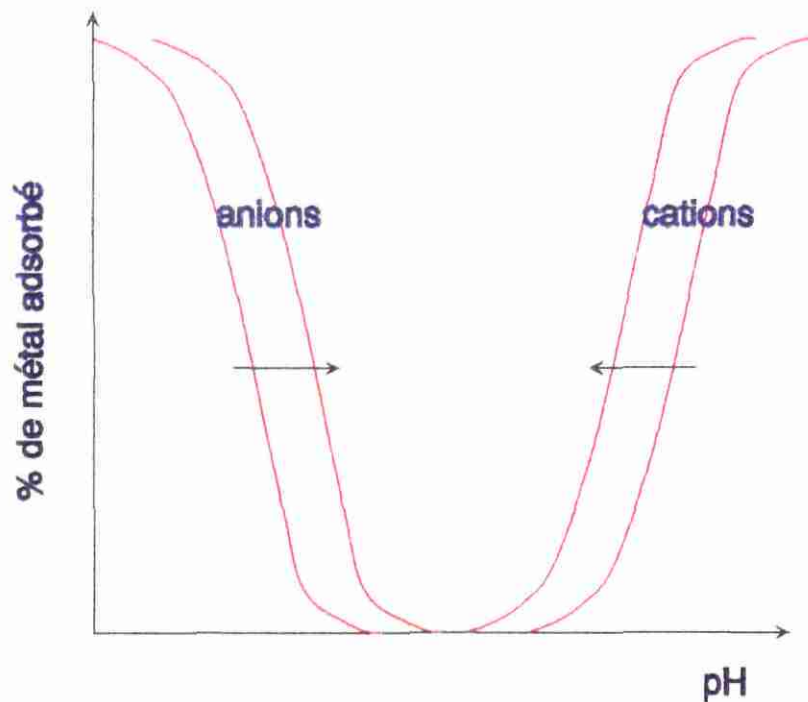


Figure 4: Adsorption des ions métalliques en fonction du pH.
flèche: sens de l'adsorption croissante.

autre gamme de pH, une faible variation de la concentration en ions H^+ peut entraîner des modifications drastiques de la mobilité des métaux. Ainsi, la courbe d'adsorption des métaux en fonction du pH (Figure 4) présente une forte pente entourée de deux palliers.

2.2 les conditions redox

Certaines espèces chimiques ont la possibilité de transférer entre elles des électrons. Ces espèces ont alors la particularité d'exister en solution sous différentes formes appelées "degré d'oxydation". C'est le cas de certains des métaux étudiés. Par exemple, le chrome peut échanger des électrons avec le fer suivant la réaction :



Cette réaction est une réaction d'oxydo-réduction, elle se décompose en 2 demi-réactions :



dans ces réactions $e-$ représente l'électron qui est transféré. Durant la réaction (18), Le chrome est oxydé et le fer est réduit. On voit alors aisément que le chrome peut exister en solution sous le degré d'oxydation III (Cr(III)) qui correspond à l'ion métallique libre Cr^{3+} , ou sous le degré d'oxydation VI (Cr(VI)) qui correspond à l'ion métallique libre Cr^{6+} . De façon identique, le fer peut exister en solution sous forme Fe(II) ou Fe(III). Selon, les conditions redox du milieu dans lequel il se trouve, le chrome sera présent plutôt sous la forme oxydée Cr(VI), ou plutôt sous la forme réduite Cr(III).

Puisque selon le degré d'oxydation du métal l'ion métallique libre associé est différent, on comprend aisément que les processus décrits au paragraphe précédent dépendent des conditions redox ; Les réactions de formation de complexes, les réactions de dissolution-précipitation et les réactions d'adsorption/désorption diffèrent avec le degré d'oxydation du métal.

Dans le milieu naturel, hormis Fe(II)/Fe(III), les principaux couples capables de faire varier le degré d'oxydation des métaux sont O_2/H_2O , CO_2/CH_4 , $Mn(II)/Mn(IV)$, $NO_3/NO_2/NH_3$, H_2S/SO_4 .

La solubilité et la mobilité des métaux sont aussi très liées aux conditions redox indépendamment du degré d'oxydation du métal. Les métaux qui ne peuvent exister que sous un seul degré d'oxydation voient

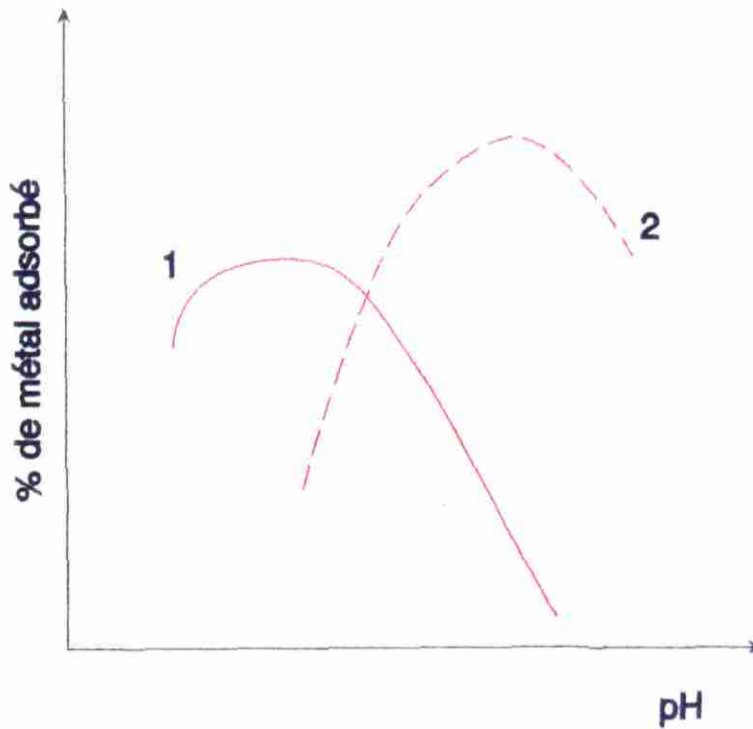


Figure 5: Adsorption des métaux en fonction du pH, en présence de matière organique. La position des courbes 1 et 2 dépend de la concentration en matière organique.

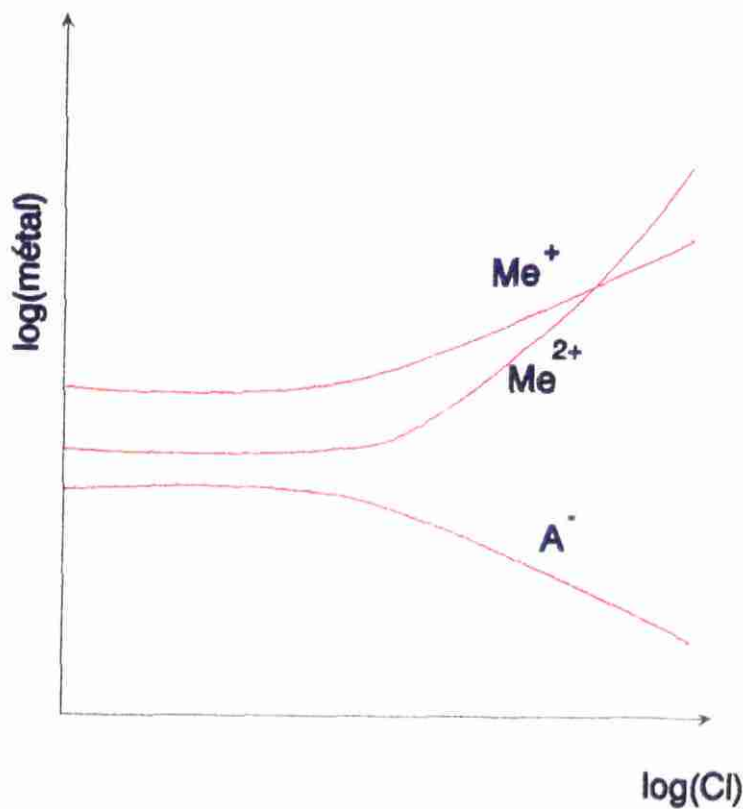


Figure 6: Solubilit\u00e9 des m\u00e9taux en fonction de la concentration en ions chlorures. Effet de la charge de l'\u00e9l\u00e9ment.

leur mobilité affectée par les conditions redox, puisque leur comportement reste intimement lié à la chimie globale du système dans lequel ils se trouvent. Par exemple, un changement des conditions redox (arrivée d'oxygène) peut entraîner l'oxydation des sulfures (H_2S) en ions sulfates (SO_4^{2-}). Le plomb n'existe en solution que sous la forme Pb^{2+} , mais si le fluide est en contact de galène (le sulfure de plomb, PbS), l'oxydation des sulfures entraînera la dissolution du minéral, soit la mise en solution du plomb :



Le comportement des métaux lourds est aussi très lié à la chimie du fer et du manganèse, puisqu'ils ont souvent tendance à s'adsorber ou à coprécipiter avec les oxydes (ou oxyhydroxydes) de fer et/ou de manganèse. Or, la chimie de ces deux éléments est très dépendante des conditions redox. Lorsque les conditions deviennent réductrices, les oxydes de fer et de manganèse peuvent être dissous et ainsi libérés les métaux lourds qui leur étaient associés. Inversement, l'oxydation de Fe(II) ou de Mn(II) induit la précipitation d'oxydes qui entraînent les métaux lourds et ainsi réduit leur mobilité.

2.3 les chlorures

Comme nous l'avons constaté à plusieurs reprises, le comportement des métaux lourds est très lié à la chimie globale du milieu dans lequel ils se trouvent. Nous avons constaté l'influence des agents complexants, du fer ou du manganèse. On pourrait aussi étudier l'influence d'autres espèces chimiques. Cependant, il paraît utile de préciser l'influence des ions chlorures puisque certains fluides en sont très riches ; ceux qui circulent à travers des zones salifères peuvent acquérir des concentrations très élevées en chlorures.

La présence de chlorures dans les solutions tend à rendre les métaux plus solubles. Ceux qui forment des chlorocomplexes voient leur solubilité augmenter lors des réactions de dissolution/précipitation puisque les chlorures ont alors tendance à cacher la présence du métal dans la phase aqueuse. Les complexes des chlorures s'adsorbent, dans l'ensemble, moins facilement que l'ion métallique libre.

Cependant, les espèces qui ne forment pas de chlorocomplexes sont elles aussi souvent plus solubles vis-à-vis des phases minérales lorsque la concentration en chlorures augmente. Ceci est dû au fait que l'eau doit rester électriquement neutre et donc que des concentrations élevées en anions imposent des teneurs élevées en cations. Il résulte une augmentation de la solubilité des espèces présentes sous forme cationique (fig.6). Par contre, si l'espèce majoritaire du métal est un

complexe anionique (par exemple, H_2AsO_3^-), l'augmentation de la concentration en ions chlorures réduit la solubilité du métal.

L'effet de la concentration en ions chlorures n'est pas régulier, on constate à partir des courbes des figures 2 et 6 que le comportement des métaux peut être énormément ou très faiblement affecté par une variations de la concentration en chlorures.

3. ETUDE PAR ELEMENT

Nous avons décrit les différents processus qui règlent le comportement des métaux lourds dans le milieu géologique en présence d'une phase aqueuse. Nous abordons maintenant le comportement proprement dit de 8 métaux lourds: cadmium, nickel, cuivre, étain, arsenic, plomb, mercure et chrome. Puisqu'ils présentent des caractéristiques chimiques différentes les uns des autres, leur comportement sera différent. Pour cela, nous avons choisi d'examiner ces métaux les uns après les autres. Le descriptif qui suit est une compilation d'une cinquantaine de références récentes qui ne sont pas citées dans le présent document. Le lecteur plus intéressé peut cependant se référer aux publications suivantes : Florence et Batley (1980), Turner et al.(1981), Nriagu et Gaillard (1984), Bourg (1988), ainsi qu'aux ouvrages cités dans ces travaux.

Le comportement de certains métaux est mieux étudié, donc mieux documenté que celui d'autres, aussi les descriptions qui suivent sont assez inégales.

Pour chaque métal, la démarche suivie est toujours la même. On mentionne tout d'abord les différents degrés d'oxydation du métal s'il y a lieu. Ensuite, les différents complexes qui peuvent se former sont décrits. Une liste des minéraux du métal considéré est donnée et pour terminer le comportement du métal dans les réactions d'adsorption est discuté.

3.1 Le Cadmium

L'oxydo-réduction

Le cadmium est présent en solution sous un seul degré d'oxydation : Cd(II).

Les espèces dissoutes

Le cadmium se trouve sous forme d'ion libre Cd^{2+} dans beaucoup d'eaux de surface diluées puisque les complexes hydroxylés ($Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2^0$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$) n'apparaissent qu'en milieu alcalin ($Cd(OH)^+$ devient l'espèce prédominante au delà de pH=10 à 25°C). Lorsque le pH augmente, on voit aussi apparaître $CdCO_3^0$. Les complexes des chlorures ($CdCl^+$, $CdCl_2^0$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$) sont stables. Ainsi, dans l'eau de mer 97% du cadmium est associé aux ions chlorures.

Les autres complexes du cadmium formés avec des ligands minéraux sont CdF^+ , CdF_2^0 , CdHCO_3^+ , $\text{Cd}(\text{SO}_4)^0$, $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Cd}(\text{SO}_4)_3^{4-}$, $\text{Cd}(\text{SO}_4)_4^{6-}$. Des complexes avec les sulfures et les thiosulfates peuvent aussi se former.

Le cadmium forme aussi des complexes avec les acides humiques (composés organiques polymères) ou fulviques (composés moins denses que les acides humiques), ils peuvent être importants dans les eaux de surfaces diluées, mais en milieu plus salé les complexes organiques se forment avec le calcium ou le magnésium et le chlorure de cadmium devient l'espèce prépondérante. Dans certaines eaux de surface, l'association du cadmium avec les acides humiques est plus importante que le complexe du carbonate.

Les minéraux du cadmium

Les formes minérales principales du cadmium sont la greenockite (CdS), l'otavite (CdCO_3) et l'hydroxyde de cadmium ($\text{Cd}(\text{OH})_2$). On peut également mentionner les minéraux suivants: $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, CdF_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdO , CdSO_4 et $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le cadmium est souvent coprécipité avec les carbonates de calcium : Dans ce cas, le cadmium ne forme pas de minéral propre mais une partie des ions Ca^{2+} sont remplacés dans le réseau du minéral par des ions Cd^{2+} .

Adsorption du cadmium

La concentration en cadmium peut dans certains milieux être contrôlée par l'adsorption. Cependant l'adsorption du cadmium est moins efficace que celle d'autres métaux lourds. Dans l'eau de mer, par exemple, il n'y a pas de cadmium adsorbé sur les colloïdes inorganiques.

L'adsorption dépend du pH, dans certains sols, on a noté un maximum autour de $\text{pH}=7$.

Dans la plupart des cas, l'adsorption diminue lorsque les concentrations en chlorures et sulfates augmentent, car leurs complexes doivent moins s'adsorber que les ions libres. Cependant, la présence de sulfates n'affecte pas l'adsorption sur les hydroxydes de fer. Ce fait illustre bien l'influence de l'adsorbant sur les mécanismes d'adsorption.

En présence de thiosulfates ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), l'adsorption sur l'oxyde d'aluminium est favorisée.

L'adsorption du cadmium est très peu affectée par l'apport de matière organique dissoute dans les fluides.

La matière organique colloïdale peut adsorber le cadmium et ainsi altérer fortement sa spéciation.

3.2 Le Nickel

L'oxydo-réduction

Le nickel est présent dans les solutions aqueuses sous un seul degré d'oxydation : Ni(II).

Les espèces dissoutes

La spéciation du nickel reste assez peu étudiée, et pour certains complexes les modèles sont basés sur la spéciation d'autres éléments comme le cobalt ou le cadmium.

L'ion Ni^{2+} forme des hydroxydes ($\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2^0$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$), il se combine avec les chlorures (NiCl^+ , NiCl_2^0), les carbonates (NiHCO_3^+ , NiCO_3^0), les sulfates (NiSO_4^0).

En milieu dilué, l'ion libre Ni^{2+} est l'espèce prédominante et lorsque le pH devient alcalin, il est remplacé en solution par les complexes des carbonates.

Lorsque le milieu devient plus salé, les complexes des chlorures apparaissent, mais l'ion Ni^{2+} , garde longtemps une part prépondérante. Ainsi, dans l'eau de mer, 47% du nickel est libre, 34% est associé aux chlorures et 14% aux carbonates.

Les complexes avec la matière organique dissoute ne sont pas très stables, des études effectuées en milieu lacustre montrent que la présence d'acide humiques ne semblent pas affecter la distribution du nickel.

Les minéraux du nickel

Les minéraux du nickel sont dans l'ensemble assez solubles. On peut cependant citer NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, la bunsenite (NiO), la retgersite ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), la morenosite ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Le nickel est aussi coprécipité avec les oxydes de fer ou de manganèse et dans les minéraux argileux.

Adsorption du nickel

Cet élément est très peu adsorbé dans les sols. Il en est de même pour les particules en suspension en milieu lacustre. Ainsi l'ajout d'agents complexants comme les chlorures n'influence pas l'adsorption.

3.3 Le Cuivre

L'oxydo-réduction

Le cuivre est présent dans le milieu naturel sous deux degrés d'oxydation Cu(I) et Cu(II). L'équilibre rédox n'est généralement pas atteint. Ainsi, les espèces Cu(I) dans l'eau de mer ne sont pas à l'équilibre.

Le comportement du Cu(II) a beaucoup plus été étudié que celui du Cu(I).

les espèces dissoutes

La spéciation du cuivre varie avec son état d'oxydation.

Le Cu(I) forme des complexes avec les chlorures (CuCl^0 , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-}). Dans les eaux diluées, même pour des pH déjà élevés, l'ion libre Cu^+ est l'espèce prédominante. Lorsque la concentration en chlorures augmente, les chlorocomplexes se forment très facilement, ainsi dans l'eau de mer la totalité du Cu(I) est sous forme de chlorocomplexes.

La distribution du Cu(II) est plus variée. Il faut noter la formation des complexes suivants: Cu(OH)^+ , Cu(OH)_2^0 , Cu(OH)_3^- , Cu(OH)_4^{2-} , CuF^+ , CuCl^+ , CuCl_2 , CuSO_4^0 , CuCO_3^0 , $\text{Cu(CO}_3)_2^{2-}$, CuHCO_3^+ . L'ion Cu^{2+} est l'espèce dominante dans de nombreuses conditions de pH et de concentration en chlorures. Même dans des saumures, l'ion Cu^{2+} domine les chlorocomplexes. A pH alcalin, les principales espèces sont Cu(OH)^+ , Cu(OH)_2^0 et CuCO_3^0 . Ainsi la distribution des espèces dépend plus du pH des solutions que de leur salinité.

En présence de sulfures, Cu(II) se présentent sous forme des complexes suivants Cu(HS)_3^- , CuS(HS)_2^{2-} , CuS(HS)_3^{3-} , $\text{Cu(S}_2)_2^{3-}$, $\text{Cu(S}_4)(\text{S}_2)^{3-}$, $\text{CuS(S}_2)^{2-}$. Ces complexes sont alors les espèces dominantes.

Dans les eaux dépourvues de H_2S , le pourcentage de Cu(II) libre est très élevé compte-tenu de la relativement faible association avec les complexants minéraux. Les complexants organiques présents dans le milieu naturel vont alors disposer de ces ions et pouvoir former un bon nombre de complexes.

Les complexes formés avec la matière organique dissoute sont très stables. Dans l'eau de mer, une part significative du cuivre est associée à la matière organique. Dans certaines eaux plus diluées, les complexes avec la matière organique peuvent représenter 100% de la spéciation du cuivre. Le cuivre forme des complexes avec les acides humiques, mais lorsque la salinité augmente, la proportion de complexes avec les acides humiques diminue car il y a compétition pour former des

complexes avec le calcium et le magnésium. Les acides fulviques complexent aussi le cuivre. La complexation dépend de la concentration en ces composés, mais la dépendance n'est pas linéaire. Ainsi, il n'est pas possible d'extrapoler les résultats des solutions diluées pour prédire le comportement des solutions concentrées. Des complexes avec des acides aminés (par exemple, la cystéine) ont été mentionnés.

En milieu anoxique (dépourvu d'oxygène), les complexes des sulfures et des polysulfures (S_n^{2-}) avec Cu(II) restent dominants sur les complexes avec la matière organique. Les thiols (R-SH) doivent contribuer significativement à la spéciation du cuivre.

Bien que le comportement de cet élément soit le mieux documenté de tous ceux présentés dans cette étude, nous ne disposons que des tendances générales du comportement du cuivre en présence de matière organique dissoute. Sauf pour quelques composés bien connus, il y a peu de données sur la nature des espèces organiques.

Les minéraux du cuivre

Les minéraux du cuivre sont nombreux. Le plus connu et l'un des plus fréquents est la malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Les autres sont: la melanothallite ($CuCl_2$), $CuCO_3$, CuF_2 , $CuF_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(OH)_2$, L'azurite ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$), l'atacamite ($Cu_2(OH)_3Cl$), l'antlérte ($Cu_3(OH)_4SO_4$), $Cu_2(OH)_3NO_3$, la brochantite ($Cu_4(OH)_6SO_4$), la langetite ($Cu_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$), la tendrite (CuO), la chalcantite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), $CuFe_2O_4$. Dans les milieux où il y a du fer et de l' H_2S , des sulfures de cuivre (la covellite CuS , la bornite Cu_5FeS_4), peuvent coexister avec la pyrite (FeS).

Adsorption du cuivre

La concentration en cuivre peut, dans certains milieux aquatiques, être contrôlée par l'adsorption qui est d'ailleurs très efficace. Dans certaines eaux douces, on a pu évaluer à 80% la proportion du cuivre adsorbé à la surface de particules.

Il est souvent adsorbé en tant qu'ion libre Cu^{2+} , mais certains de ces complexes s'adsorbent mieux. Ainsi, à la surface d'aluminium colloïdal, il est mieux adsorbé s'il est complexé par la matière organique.

La présence de chlorures réduit l'adsorption, mais dans l'ensemble leur effet est assez restreint puisque les complexes chlorures-cuivre sont relativement faibles.

Selon les agents complexants qui se trouvent dans la solution, on peut observer un comportement très variable selon le pH des solutions.

3.4 Le Plomb

L'oxydo-réduction

Le plomb se trouve dans les solutions sous forme Pb(II)

Les formes dissoutes

La complexation du plomb est compliquée, sa spéciation est distribuée entre de nombreux ligands sur l'échelle des pH rencontrés en milieu naturel.

L'ion Pb^{2+} libre peut exister dans de nombreuses conditions puisque les complexes hydroxylés ($Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2^0$, $Pb(OH)_3^-$ et $Pb(OH)_4^{2-}$) deviennent des espèces prédominantes seulement dans des solutions à pH alcalins.

Le plomb forme des complexes avec les carbonates ($PbHCO_3^-$, $PbCO_3^0$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$). Au voisinage de la neutralité ou à des pH légèrement alcalin, $PbCO_3^0$ est l'espèce dominante, même dans des solutions relativement salées. Ainsi, dans l'eau de mer 47% du plomb est complexé sous forme de carbonate.

Les complexes avec les chlorures ($PbCl^+$, $PbCl_2^0$, $PbCl_3^-$, $PbCl_4^{2-}$) deviennent rapidement importants lorsque la concentration en chlorures augmente, et dans les solutions très concentrées (saumures) $PbCl_4^{2-}$ devient l'espèce prédominante. On trouve également des complexes avec les sulfates ($PbSO_4^0$, $Pb(SO_4)_2^{2-}$) et les fluorures (PbF^+ , PbF_2^0).

Le plomb forme aussi des complexes avec les acides humiques sur une large gamme de pH. Ces complexes peuvent être très importants dans certains milieux, jusqu'à dépasser 90% de la spéciation du plomb, tant que la salinité n'est pas trop élevée.

Des complexes du plomb avec des anions d'autres acides organiques (acétate, benzoate, formate, succinate, malonate, etc...) ont aussi été étudiés. Il faut des concentrations minimales de 10^{-5} moles d'acide organique par litre d'eau et un pH neutre à légèrement acide pour que la proportion de ces espèces soit significative.

Le plomb, comme d'autres métaux, peut réagir avec des produits organiques et ainsi former des composés appelés organométalliques. La formation d'organométalliques augmente la mobilité du métal dans l'environnement.

Certains organismes sont capables de méthyler le plomb dans le milieu naturel (e.g. lui associer des groupes organiques méthyles CH_3). Le plomb peut échanger ses groupes méthyles avec d'autres métaux lourds comme le mercure.

Les minéraux du plomb

Le plomb peut être contrôlé par des carbonates: la Cerrusite (PbCO_3), l'hydrocérusite ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) ou la phosgénite ($\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$). Les autres minéraux du plomb sont l'anglésite PbSO_4 ou la galène PbS . En présence de fluorures ou de phosphates, PbF_2 et PbHPO_4 peuvent être pris en compte. On peut aussi noter $\text{PbFe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$, Pb(OH)_2 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Le plomb est aussi coprécipité avec les oxydes de manganèse et les minéraux argileux.

Adsorption du plomb

Le plomb s'adsorbe beaucoup sur les particules en suspension. Il s'adsorbe plus facilement que le cuivre et moins que le mercure. Le complexe PbCO_3° s'adsorbe mieux que l'ion Pb^{2+} libre. Les capacités complexantes de Pb(OH)^+ semblent aussi importantes. En présence de composés organiques dissous (par exemple, les acides humiques), l'adsorption du plomb sur la matière en suspension est très affectée.

3.5 Le Mercure

L'oxydo-réduction

Le mercure est généralement sous forme Hg(II) mais dans des conditions particulières, l'ion Hg_2^{2+} (soit la forme Hg(I)) peut se former.

Les sédiments aquatiques peuvent oxyder le mercure métallique.

Espèces dissoutes

Le mercure forme un grand nombre de complexes. Selon le pH, on retrouve en solution Hg(OH)^+ qui ne peut jamais être l'espèce dominante, et Hg(OH)_2° . L'ion Hg^{2+} n'est prédominant que dans des conditions extrêmement acides ($\text{pH} < 3,6$ à 25°C).

Les complexes des chlorures sont comme pour les éléments précédents très stables, ainsi dans l'eau de mer 100% des complexes minéraux du mercure sont fait avec les chlorures. On peut trouver en solution HgCl^+ , HgCl_2° , HgCl_3^- ou HgCl_4^{2-} , l'espèce HgCl_3^- n'est jamais prédominante. Dans les solutions très chlorurées et riches en mercure, on observe des espèces polymères telles que $\text{Hg}_2\text{Cl}_4^\circ$ ou $\text{Hg}_3\text{Cl}_6^\circ$.

Il forme aussi des complexes avec les sulfures ($\text{HgS}_2\text{H}_2^\circ$, HgS_2H^- , HgS_2^{2-}), les sulfates (HgSO_4° , $\text{Hg(SO}_4)_2^{2-}$), les carbonates (HgCO_3°) et

les fluorures (HgF^+). Dans des conditions particulières, on trouverait HgBr_3^- ou HgI_3^- .

Le mercure est aussi fortement associé à la matière organique. Dans certains lacs, 99% du mercure est combiné avec la matière humique. Les complexes avec les acides humiques sont très stables. Cependant, lorsque la salinité des fluides augmente il y a compétition avec le calcium et le magnésium pour former des complexes et la proportion de mercure associée à la matière humique diminue. La réaction du mercure avec les acides fulviques est beaucoup plus restreinte.

Hg_2^{2+} a une puissance complexante beaucoup plus faible. On a cependant mentionné l'existence de complexes dans l'eau avec l'aniline, des acides organiques et des polyphosphates.

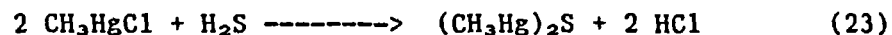
Le mercure forme des organométalliques. Certains organismes peuvent rapidement méthyler (avec un ou deux groupes méthyl) le mercure. Les méthyl de mercure sont fréquents en solution, ils peuvent se former par des réactions d'échange avec la silice, l'étain ou le plomb, selon une réaction du type:



La vitesse de ce type de réaction peut varier de quatre à cinq ordres de grandeur selon la salinité des solutions.

$\text{Hg}(\text{CH}_3)^+$ a une cinétique de dissociation extrêmement lente, il réagit avec les autres espèces en solution pour former des complexes. Ainsi, on peut voir apparaître $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$, $\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+$, $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{OH}^+$ ou $(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{O}^+$ selon le pH des solutions. Il peut également se former des composés du type CH_3HgX_2 et $\text{CH}_3\text{HgY}_3^{2-}$ où ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ou Cl) et ($\text{Y} = \text{I}$ ou SCN).

En présence de sulfure d'hydrogène, il peut se former des composés très volatils, par exemple:

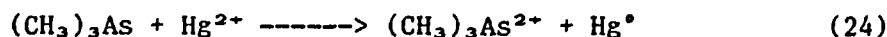


Les liaisons formées avec les sulfures sont d'ailleurs plus fortes que celles formées avec l'azote, l'oxygène et les halogénures.

L'environnement géologique influence la méthylation et la déméthylation du mercure. Les oxydes de fer facilitent généralement la méthylation. Par contre, les minéraux argileux la gênent et peuvent quelques fois favoriser la déméthylation du mercure. Les oxydes de manganèse favorisent la méthylation tant qu'ils ne sont pas présents en quantité trop importante. La matière humique en solution aurait tendance à stimuler la

méthylation. L'effet des colloïdes est assez variable et ne peut être prédit.

D'autres organométalliques que ceux du plomb ou de l'étain ont une influence sur la chimie du mercure : la présence de méthyle d'arsenic mène à la formation de mercure métal :



Hg_2^{2+} ne forme pas d'organométalliques.

Les minéraux du mercure

En présence de sulfures, peut précipiter le metacinnabre (HgS) qui est très insoluble. Dans ces conditions, on trouve également des minéraux formés avec d'autres métaux: HgAsS_2 , $\text{Cu}_6\text{Hg}_3\text{As}_3\text{S}_{12}$, AgHgAsS_3 . Les autres minéraux rencontrés ont pour formule: Hg_2ClO , HgO , $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}$, $\text{Hg}_3(\text{SO}_4)\text{O}_2$, ils peuvent aussi être constitués uniquement de métaux: PdHg , Ag_2Hg_3 , $\text{Ag}_{1.1}\text{Hg}_{0.9}$.

Adsorption du mercure

Le mercure est fortement associé à la matière organique particulaire, ainsi on trouve de fortes associations avec la matière organique dans les sédiments. L'adsorption sur les particules minérales doit être beaucoup plus restreinte. L'adsorption de HgOHCl sur des particules colloïdales a cependant été mentionnée.

3.6 L'arsenic

L'oxydo-réduction

L'arsenic est présent dans le milieu naturel sous deux degrés d'oxydation : l'arsenite As(III) et l'arsenate As(V) . L'équilibre rédox entre ces deux espèces n'est généralement pas atteint. C'est sous la forme As(III) qu'il est le plus toxique.

En général, la cinétique d'oxydation de l'arsenite en arsenate est très lente, elle dépend du pH, de la température et de la quantité de métaux de transition servant de catalyseur (le cuivre, par exemple). La réduction du manganèse peut rapidement oxyder l' As(III) .

L'activité biologique réduit l' As(V) en As(III) .

Les espèces dissoutes

La littérature propose un certain nombre de complexes monomères ou polymères de l'arsenic en conditions réductrices. Les formes dépendent du pH et de la présence de sulfures. Les complexes proposés des sulfures sont AsS_2^- , $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$, $\text{As}_3\text{S}_6^{3-}$, $\text{AsS}(\text{OH})_2^-$, AsS_3^{3-} , $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6^0$, $\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^-$, $\text{HAS}_3\text{S}_6^{2-}$, $\text{As}_2\text{S}_5^{4-}$, $\text{As}_4\text{S}_7^{2-}$, $\text{As}_4\text{S}_5^{4-}$, AsS^{45-} . Les espèces les plus citées sont AsS_2^- et le couple $\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^-/\text{HAS}_3\text{S}_6^{2-}$, le second élément de ce couple étant prédominant à partir de pH 6 ou 7 suivant la température. Il faut de grandes quantités de sulfures pour former ces composés.

Les complexes arsenite formés avec les ions hydroxydes sont beaucoup mieux connus. En milieu acide ou proche de la neutralité H_3AsO_3^0 est considéré comme le principal complexe, en milieu plus alcalin apparaissent H_2AsO_3^- et HASO_3^{2-} .

L'arsenate (As(V)) forme suivant le pH H_2AsO_4^- ou HASO_4^{2-} . Ces espèces peuvent former des paires d'ions avec les ions calcium et magnésium. En présence de sulfures, un thioarsenate (AsS_4^{3-}) peut aussi se former. Il faut de grandes quantités de chlorures pour qu'apparaissent des complexes chlorurés.

Arsenate et arsenite peuvent être complexés par la matière organique dissoute comme les acides humiques.

Comme le plomb et le mercure, l'arsenic peut former des composés organométalliques.

L'acide monométhylarsenic ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$) et l'acide diméthylarsenic ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) sont stables dans l'eau de mer. Le triméthylarsine ($\text{As}(\text{CH}_3)_3$) est un composé volatil. En présence de sulfures peuvent aussi se former des organométalliques de l'arsenic et des sulfures.

L'As(V) peut être méthylé ; dans certaines conditions, on voit apparaître $\text{AsO}(\text{OH})_2\text{CH}_3$, $\text{AsO}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ ou $\text{AsO}(\text{CH}_3)_3$.

Les minéraux de l'arsenic

Les sulfures d'arsenic sont généralement insolubles. On trouve dans le milieu naturel l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (AsS) ou l'arsenopyrite (FeAsS). En général, en présence de sulfures et dans des conditions acides, l'arsenic a tendance à précipiter.

Il existe aussi beaucoup d'arsenates métalliques qui peuvent être assez insolubles, ils se composent de plomb, de nickel, de manganèse, de fer, de cuivre, de calcium, ou d'aluminium.

$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$, solide très insoluble a été suggéré pour contrôler l'arsenic mais n'a en fait jamais été observé.

Adsorption de l'arsenic

L'arsenic s'adsorbe sur les hydroxydes de fer, d'aluminium, sur la silice, et sur des minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite). Il est très associé à la matière en suspension. $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est un adsorbant moins efficace que les hydroxydes de fer ou d'aluminium. L'adsorption dépend du pH. Pour L'As(V), un maximum est observé à pH=4 alors que l'anion H_2AsO_4^- est l'espèce prédominante. L'As(III) montre un pic d'adsorption plus faible à des pH neutres ou légèrement alcalins.

Sous forme de complexes des sulfures il s'adsorbe aussi, on le retrouve par exemple sur la calcédoine.

Le calcium et les cations polyvalents associés avec les acides humiques peuvent être impliqués dans l'adsorption de l'arsenic.

Les acides monomethylarsenic (MMA) ou dimethylarsenic (DMA) peuvent aussi être adsorbés, l'ordre d'adsorption décroissante est le suivant: arsenate > MMA > arsenite > DMA.

3.7 L'étain

L'oxydo-réduction

L'étain est un élément qui se présente sous deux valences différentes dans le milieu naturel Sn(II) et Sn(IV). Il y a cependant peu de données dans ce domaine de la chimie de l'étain. Bien que les procédures d'identification entre Sn(II) et Sn(IV) existent, les études sur échantillons naturels sont quasiment inexistantes.

Les espèces dissoutes

Même pour des salinités élevées, il semblerait que l'étain Sn(IV) soit complètement hydrolysé. Ainsi dans l'eau de mer, la totalité de l'étain serait associée aux ions hydroxydes. Les espèces proposées sont SnO^{2+} , $\text{SnO}(\text{OH})^+$, $\text{SnO}(\text{OH})_2$ et $\text{Sn}(\text{OH})_3^+$ qui serait prédominante dès pH=8. D'autres auteurs proposent plutôt les espèces suivantes : $\text{Sn}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Sn}(\text{OH})_3^+$, $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$ et $\text{SnO}(\text{OH})_3^-$.

$\text{Sn}(\text{OH})^0$ serait dans le milieu naturel, l'espèce prédominante de Sn(II).

L'étain forme un grand nombre d'organométalliques, la diversité des produits est plus importante avec Sn(II) qu'avec Sn(IV). Les méthyles d'étain sont assez bien connus. En présence d' H_2S , des atomes de soufre peuvent former des composés spécifiques. Par exemple à partir du tétraméthyle d'étain $((\text{CH}_3)_4\text{Sn})$, peuvent se former les composés suivants:

$[(CH_3)_3SnSO_{0.5}]_2$, $[(CH_3)_2SnS]_3$ ou $[CH_3SnS_{1.5}]_4$. Des organométalliques d'autres métaux: plomb ou arsenic peuvent transférer des fonctions organiques à Sn(II) ou Sn(IV) ; par exemple la transalcalinisation (= le transfert de groupes alcanes) est une réaction courante. Ces réactions dépendent de l'environnement géologique. Ainsi, la méthylation de l'étain à partir de méthyles de plomb se produit en milieu aqueux en présence ou pas de sédiments, par contre le buthyle d'étain peut se former à partir de l'éthyle de plomb seulement s'il n'y a pas de sédiments.

Les méthyles d'étain transfèrent leurs groupes méthyles pour former des méthyles de mercure.

Les minéraux de l'étain

Le minéral de l'étain le plus important est la cassitérite (SnO_2), cependant l'étain est aussi trouvé sous forme de sulfures (SnS , SnS_2). On constate également des minéraux mixtes de plusieurs métaux ($MnSn(OH)_6$, $SnFe(O,OH)_2$, $Cu_2FeSn_3S_8$ ou Cu_2FeSnS_4).

Adsorption de l'étain

La littérature sur ce sujet est assez pauvre, toutefois elle mentionne que l'étain est fortement adsorbé par les sédiments.

Peu d'études de spéciation ou d'adsorption de l'étain ont été réalisées. Compte-tenu de l'importance de la spéciation pour la distribution de l'étain et son effet sur les organismes vivants, il est nécessaire de développer les études sur ce sujet, notamment en ce qui concerne les complexes de l'étain avec la matière organique.

3.8 Le chrome

L'oxydo-réduction

Les formes prédominantes du chrome dans les eaux naturelles sont la forme trivalente (Cr(III)) et la forme hexavalente (Cr(VI)).

La réaction d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) à l'oxygène est très lente. Par contre, les oxydes de manganèse sont beaucoup plus aptes à oxyder le Cr(III).

Les réaction de réduction du Cr(VI) en Cr(III) sont plus nombreuses et plus rapides. La réduction du chrome est alors associée à:

- l'oxydation des sulfures
- l'oxydation du Fe(II) qui peut provenir de l'altération de minéraux contenant du fer (biotite, hématites, minéraux argileux, etc...)

- l'oxydation de la matière organique. La réaction est alors favorisée en milieu acide.

Les formes dissoutes

En milieu réducteur, l'espèce trivalente Cr(III) prédomine. L'ion Cr^{3+} peut former des complexes monomères avec des ions hydroxydes selon la valeur du pH des solutions: $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Il s'avère que le chrome est rarement sous la forme d'ion Cr^{3+} libre puisqu'il ne prédomine en solution que lorsque le pH est inférieur à 3,6 (à $T=25^\circ\text{C}$).

Le Cr(III) forme aussi en solution des complexes avec les ions sulfates ($\text{Cr}(\text{SO}_4)^+$), ammonium, cyanures, fluorures (CrF^{2+} , CrF_2^+ , CrF_3^0), chlorures (CrCl^{2+}) et avec des ligands organiques. Cependant, dans l'eau de mer, il est totalement associé aux ions hydroxydes OH^- .

Dans des conditions plus oxydantes, le chrome est alors présent sous forme Cr(VI), l'ion Cr^{6+} peut former selon le pH des solutions des espèces anioniques telles que HCrO_4^- et CrO_4^{2-} . Dans les solutions très salées apparaissent NaCrO_4^- ou KCrO_4^- .

Les minéraux du chrome

Dans les environnements oxydants, à teneur élevée en barium ou plomb, le Cr(VI) a tendance à former des minéraux hydratés du type $\text{XCrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Les minéraux du Cr(III) peuvent être des chromites ($\text{XCr}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) où X est un ion divalent. La coprécipitation avec le fer sous forme d'hydroxyde amorphe est probablement la phase solide qui régule le plus la concentration en chrome dans le milieu naturel. $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Cr}_x(\text{OH})_3$ se comporte alors comme une solution solide. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est rare mais peut, dans des conditions très oxydantes contrôler les teneurs en chrome.

Adsorption du chrome

Le Cr(III) s'adsorbe rapidement et fortement sur les oxydes de fer et de manganèse, les minéraux argileux et les sables. L'adsorption augmente avec le pH et le contenu en matière organique. Par contre, l'adsorption diminue en présence d'autres ligands dans la solution.

Le Cr(VI) s'adsorbe sur les oxydes de manganèse, d'aluminium ou de fer ainsi que sur les minéraux argileux, les sols et les colloïdes. La réaction dépend du pH, l'adsorption est d'autant plus importante que le pH est faible (lorsque le chrome se présente sous forme CrO_4^{2-}).

La présence de chromates augmente ou n'affecte pas l'adsorption des métaux lourds tels que Cd^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+} .

Les anions ont un effet sur l'adsorption du chrome ; La présence de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- diminue l'adsorption du Cr^{6+} .

La cinétique d'adsorption semble, d'après l'état actuel des connaissances, assez rapide mais l'équilibre n'est pas atteint avant deux semaines. Il s'agit d'une réaction totalement réversible.

4 COMPARAISON ENTRE LES ELEMENTS

Nous venons d'examiner, un par un, le comportement en milieu aqueux des 8 métaux lourds: Cd, Ni, Cu, Pb, Hg, As, Sn et Cr. De l'un à l'autre, les réactions chimiques qui les affectent sont différentes. Il est cependant possible de déceler des particularités communes parmi certains d'entre-eux.

Les éléments qui présentent en solution plusieurs degrés d'oxydation sont le cuivre (Cu(I), Cu(II)), l'arsenic (As(III), As(V)), le chrome (Cr(III), Cr(VI)), l'étain (Sn(II), Sn(IV)) et dans une moindre mesure le mercure (Hg(I), Hg(II)). La chimie de ces éléments est donc très dépendante des conditions redox.

Les métaux que l'on peut rencontrer, au moins dans les eaux diluées de surface, sous forme d'ion métallique libre sont le cadmium, le nickel, le cuivre et le plomb.

Les éléments qui forment des chlorocomplexes très stables sont le plomb, le mercure, le cadmium et le cuivre sous forme Cu(I). Dans les solutions salées, la solubilité de ces éléments peut alors être élevée. La stabilité des chlorocomplexes de nickel est beaucoup plus faible. Le cuivre Cu(II), l'arsenic, le chrome et l'étain sont généralement peu voire pas du tout associés aux ions chlorures dans le milieu naturel.

Des composés organométalliques peuvent se former avec l'étain, l'arsenic, le mercure et de façon plus restreinte avec le plomb. Ces composés ont tendance à augmenter la mobilité du métal.

Les métaux s'associent aux acides humiques ou fulviques. On peut classer certains d'entre-eux par ordre de stabilité croissante des complexes formés:

$Mg < Ca < Cd = Mn < Zn = Ni < Cu < Hg$.

Le calcium et le magnésium forment des composés moins stables que les 4 métaux considérés avec les acides humiques et fulviques, cependant lorsque leur concentration augmente, il y a compétition et la proportion de complexes métaux lourds-acides organiques peut être largement affectée.

Les complexes du plomb avec ces composés sont aussi très stables. L'arsenic et le chrome peuvent aussi s'associer à la matière organique.

En ce qui concerne, l'adsorption des métaux à la surface de particules minérales ou organiques, il est possible de classer 5 d'entre-eux par ordre d'adsorption croissante:

$Cd < Ni < Cu < Pb < Hg$

L'étain, l'arsenic et le chrome s'adsorbent aussi très facilement et leur concentration en solution peut donc aussi être contrôlée par des réactions d'adsorption/désorption.

5 CONCLUSIONS

Comme nous avons pu le constater, le comportement chimique des métaux lourds dans le milieu naturel est relativement compliqué. Il dépend d'un grand nombre de variables dont l'influence exacte n'est pas toujours connue pour chaque métal. Ainsi, un certain nombre de données doivent encore être acquises. Les principaux points défailants peuvent être résumés comme suit :

- En présence de ligands minéraux, le comportement de certains métaux reste mal connu. C'est le cas de l'étain dont la spéciation est relativement peu étudiée ;

- La matière organique joue un rôle important aussi bien dans les réactions de formation de complexes que dans les réactions d'adsorption/désorption. Souvent, l'influence de la matière organique a été constatée mais sa nature n'a pas été déterminée. Ainsi, il y a peu de données accessibles à introduire dans les modèles de comportement des métaux ;

- Les réactions de dissolution/précipitation et d'adsorption/désorption ne sont pas des réactions immédiates, elles se réalisent dans un délai plus ou moins important. Pour prévoir le devenir d'un métal, il est nécessaire de connaître les cinétiques de ces réactions ;

- L'utilisation des réactions de formation de complexes pour modéliser le comportement des éléments chimiques dans les solutions extrêmement salées s'est avérée être une technique assez décevante. Les géochimistes préfèrent utiliser une autre méthode: "le modèle d'interaction ionique spécifique", qui tient compte aussi des interactions qui peuvent exister en solution aqueuse entre les différents ions. Dans ce modèle, des constantes sont associées à chaque élément chimique. Or, si ces données sont disponibles pour les éléments majeurs des solutions, on ne connaît pas celles des métaux lourds étudiés ici. Ainsi, la modélisation en solution très salée du comportement des métaux lourds reste pour le moment sujette à de grosses incertitudes.

Les variables qui déterminent le comportement des métaux lourds dans un milieu géologique sont nombreuses (conditions redox, pH, température, concentration des chlorures et des autres agents complexants minéraux, la présence de matière organique, de fer ou de manganèse, la présence de particules susceptibles d'adsorber les métaux,...). Il n'est donc pas possible d'établir des comportements

modèles simples tels que des abaques, pour évaluer le devenir d'un métal en milieu géologique. Il est nécessaire pour cela d'utiliser des codes de calcul qui incluent les principales réactions que peuvent subir ces métaux et donc qui contiennent notamment à la fois les réactions de dissolution/précipitation et celles d'adsorption/désorption.

REFERENCES

- BOURG A.C.M. (1988). Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilization. In: Chemistry and biology of solid waste. W. Salomons and U. Förstner eds., Springer-Verlag, 3-32.
- FLORENCE T.M. and BATLEY G.E. (1980) Chemical speciation in natural waters. Crit. Rev. Anal. Chem., 9, 219-296.
- MATTIGOG S.V., SPOSITO G. and PAGE A.L. (1981) Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In: Chemistry in the soil environment. R.H. Dowdy, J.A. Ryan, V.V. Volk and D.E. Baker eds., Am. Soc. Agronomy and Soil Sci. Am., Madisson, 203-221.
- MICHARD G. (1989) Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud, 357 pages.
- NRIAGU J.O. and GAILLARD J-F. (1984) The speciation of pollutant metals in lakes near the smelters at sudbury, Ontario. In: Environmental impacts of smelters. J.O. Nriagu ed., John Wiley, 349-374.
- TURNER D.R., WHITFIELD M. and DICKSON A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 855-881.

