

Synthèse 23 : pièce [A4] bibliographie DDA

Evaluation des données, rapports et expertises d'inventaire existants pour les substances dangereuses stockées dans l'ancien site de stockage souterrain de déchets STOCAMINE, et leur potentiel de mobilisation après le confinement/la fermeture du site minier

K-UTECH, 2 mai 2016

Source étude : Bibliographie/Extraits compléments 2016/Annexe [A4] :

Auteurs : Jocelyne Goettmann, Physicienne diplômée (Dr. Marx GmbH material testing and consulting)
Antje Hesse, Géologue diplômée (K-UTECH AG)

Introduction, page 1 :

« Le volet "Chimie des déchets" a pour mission d'évaluer les documents déposés par MDPA, qui inventorient le potentiel des déchets stockés dans le site minier souterrain de STOCAMINE en termes de substances dangereuses (terme source), en établissent un bilan quantitatif et en évaluant les dangers en cas de contact des substances stockées avec une solution aqueuse. Ce volet a été traité en coopération entre K-UTECH et la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting. »

Conclusion, pages 59 à 63:

« La problématique du dégagement de gaz n'est considérée par l'INERIS que par rapport au mercure gazeux, susceptible de se former sous la pression de la vapeur du mercure métallique en cas de destruction de l'emballage dans les conditions de stockage, et par rapport à l'hydrogène arsénié et au cyanure d'hydrogène. En revanche, ces gaz toxiques ne joueront quasiment aucun rôle dans le milieu chimique attendu dans le site de stockage. Cela vaut également pour le sulfure d'hydrogène et l'hydrogène phosphoré, et pour le dioxyde de soufre.

La transformation de carbures, potentiellement contenus dans quelques rares déchets, comme p. ex. de carbures de calcium ou d'aluminium, dans l'eau, peut provoquer un dégagement d'hydrocarbures gazeux. Comme ces déchets ne contiennent typiquement que des traces de carbures, le dégagement d'hydrocarbures gazeux attendu se limitera à un faible volume.

En revanche, la formation d'hydrogène et d'ammoniac lors de l'entrée en contact des déchets avec des solutions aqueuses est d'une importance primordiale. En effet, la quantité d'hydrogène potentiellement libérée, dans des conditions normales, serait supérieure à plus de dix fois le volume interstitiel subsistant dans le site de stockage selon le scénario B, estimé à 7 000 m³ (sans mesures de remblayage). Dans ces conditions, il convient de s'attendre à une augmentation supplémentaire de la pression, liée à la formation d'hydrogène dans la zone de stockage. Dans l'hypothèse du volume de vides miniers estimé par l'ITASCA à 70 000 m³ (scénario B avec remblayage), l'augmentation de la pression par suite de formation de gaz serait proportionnellement moindre. Pour le scénario A, la formation d'hydrogène n'a qu'une incidence réduite. Quel que soit le scénario, la solubilité de l'hydrogène en fonction de la pression doit être prise en compte.

En revanche, la libération d'ammoniac contenu dans les déchets a une forte incidence sur les réactions chimiques potentielles, en conjonction avec la mobilisation potentielle de métaux lourds. L'ammoniac

se dissoudra complètement dans la saumure, et sera donc disponible pour toutes sortes de réactions à l'origine de la formation de complexes. Une quantification sérieuse des quantités libérables d'ammoniac contenues dans les déchets stockés et entrant en contact avec la solution n'est toutefois pas possible au vu des données actuellement disponibles.

L'équipe d'experts a proposé de réaliser des mesures de libération d'hydrogène sur un certain nombre d'échantillons de REFION choisis dans la bibliothèque d'échantillons, et des mesures de la teneur en ammonium et en ammoniac des déchets. »

« Les rapports fournis par MDPA ont été soumis à une évaluation de plausibilité et d'exhaustivité. De plus, nous avons élaboré des considérations complémentaires très détaillées pour affiner la description des déchets stockés dans le site de stockage de STOCAMINE. En complément des travaux de l'INERIS, nous avons identifié des paramètres chimiques supplémentaires ayant une incidence sur la description des réactions potentielles entre les déchets stockés et la solution s'infiltrant dans le site de stockage. Dans les cas où cela était possible, nous avons estimé les quantités de ces substances stockées dans le site de stockage de STOCAMINE.

En vue d'améliorer la situation des données analytiques pour certains paramètres chimiques choisis (métaux lourds, cyanures, nitrites, nitrates, ammoniac/ ammonium), nous avons proposé de réaliser des analyses supplémentaires sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE.

Nous avons également fourni des compléments très complets au descriptif ponctuel de l'INERIS quant aux réactions potentielles susceptibles de libérer des gaz au moment du contact des déchets avec la solution. Des mesures de dégagement de gaz des déchets sur des échantillons de la bibliothèque d'échantillons ont été recommandées.

Le récapitulatif et le bilan élaborés par l'INERIS à partir des informations établies par STOCAMINE et fournies par MDPA quant aux déchets stockés sont cohérents. D'ailleurs, l'INERIS souligne dans ses rapports l'existence de lacunes, notamment quant à l'exhaustivité et à la fiabilité des données analytiques.

L'état des connaissances concernant les substances dangereuses stockées dans le site de stockage souterrain de déchets de STOCAMINE peut être récapitulé comme suit :

- L'évaluation réalisée par l'INERIS de la nature et de la quantité des substances mobilisables, contenues dans les déchets stockés chez STOCAMINE, en cas de contact avec une solution s'infiltrant depuis la mine, sur la base des données disponibles auprès de MDPA, est empreinte d'une forte incertitude. Les données de spectrométrie SFX disponibles ne permettent pas une caractérisation complète de la composition des déchets. De plus, la spectrométrie SFX, telle que pratiquée par STOCAMINE, ne fournit qu'un screening d'éléments, susceptible de présenter des écarts conséquents par rapport à la concentration réelle de certains éléments.

- Les analyses chimiques effectuées par la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting dans le cadre du déstockage de déchets arséniés et mercuriels, selon des méthodes quantitatives normées (dosage ICP et AAS), ont montré pour les lots analysés l'absence de concentrations significatives en mercure dans les déchets de la catégorie B3 -déchets Arséniés. Ces résultats n'étaient pas disponibles lors de l'évaluation réalisée par l'INERIS. Compte tenu de ces résultats, de nouvelles analyses ont été réalisées en cours de tierce-expertise sur les échantillons conservés par MDPA dans l'échantillothèque. Les résultats obtenus ont confirmé l'absence de mercure dans les déchets arséniés et ont mis en évidence des concentrations en Hg plus élevées dans les déchets mercuriels. La quantité de mercure stockée a ainsi été réévaluée à environ 26 tonnes.

- L'approche d'une mobilisation complète du mercure en présence de cyanures solubles constitue le worst case pour ce métal lourd. La formation potentielle de complexes cyanoferrates, plus stables que le mercure, et qui pourraient à leur tour lier les cyanures requis pour la mobilisation du mercure, devrait être analysée plus en détail.

- La réalisation de nouvelles analyses sur le paramètre cyanure libre au cours de la tierce expertise a permis de conforter l'estimation de l'INERIS relative à la quantité présente dans le stockage (environ 4,5 tonnes). Toutefois, compte tenu du rôle prépondérant du cyanure libre dans la géochimie du terme source (mobilisation des métaux lourds par la formation de complexes cyanurés solubles), une étude de sensibilité sur ce paramètre devrait être intégrée dans une nouvelle évaluation du terme source.

- Nous ne disposons d'aucune information quant à la quantité d'ammoniac immédiatement disponible, ou susceptible de se former au cours de réactions chimiques. Du fait de l'incidence de l'ammoniac sur la chimie de coordination, et partant, sur la solubilité de certains métaux lourds, nous proposons d'établir un estimatif des teneurs potentielles en ammoniac sur la base de nouvelles analyses sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons, et sur la base de valeurs empiriques. Ces analyses devraient également intégrer le paramètre cyanate dans les sels de trempe, regroupés sous la catégorie A1.

- Pour les déchets de la catégorie B10 – produits phytosanitaires, l'essentiel des déchets stockés se compose d'agents actifs inorganiques (composés arséniés). Quant aux agents actifs organiques, seul le produit ZIRAME est mentionné. Le Zirame, composant du PYRAL, a été stocké dans des fûts et neutralisé à la chaux, avec une quantité évaluée entre 17 et 35 tonnes sur la base de la fiche d'identification du déchet. Le tiers-expert recommande de préciser l'effet sur cette substance de la neutralisation à la chaux. En fonction des résultats obtenus, cette substance devra être prise en compte dans l'étude de l'impact du projet sur la nappe d'Alsace.

- Comme l'INERIS l'a déjà constaté et évalué, les incertitudes affectant l'exhaustivité et la fiabilité des données archivées auprès de STOCAMINE concernant les déchets stockés ne permet au mieux qu'un estimatif des charges de polluant potentiellement présentes. Du point de vue de K-UTEC et de Dr. H. Marx GmbH material testing and consulting, une analyse mathématique, à l'aide de bases de données et de logiciels de calcul, n'est pas indispensable. On pourrait au contraire développer une approche de modélisation simple selon le scénario B, pour prévoir les réactions chimiques susceptibles de se dérouler à partir de l'entrée en contact de la solution avec les déchets. Ce modèle devrait se baser sur les composés chimiques potentiellement présents dans les déchets, et sur la formation potentielle de composés facilement ou difficilement solubles dans la solution, en fonction des données disponibles sur la solubilité dans l'eau. Ces considérations devraient intégrer les résultats des analyses chimiques préconisées. De plus, il conviendrait de tenir compte des quantités de substances dangereuses d'ores et déjà déstockées dans les bilans actualisés. En respectant ces étapes de traitement, on obtient un premier aperçu des réactions chimiques susceptibles de se produire dans la zone de stockage après l'infiltration potentielle de la solution. Sur la base de ces résultats, on peut ensuite vérifier si une modélisation mathématique suffisamment fiable de la composition chimique de la solution est possible.

- Le scénario d'expulsion potentielle de la solution aqueuse contaminée par des substances dangereuses devra prendre en compte le facteur de formation d'hydrogène, car en présence de barrages fortement imperméables, on pourrait observer une forte augmentation de la pression dans l'espace interstitiel subsistant dans la zone de stockage.

- Pour une porosité résiduelle estimée par l'INERIS à 7.000 m^3 , il faudrait intégrer aux considérations sur l'expulsion de fluide depuis la zone de stockage le fait que notamment les REFIOM, du fait de leurs propriétés physiques et de leur composition chimique, sont capables de lier chimiquement de grandes quantités d'eau sous forme d'hydrates. Notre expérience dans l'exploitation de mines de remblayage en Allemagne a montré que des produits de remblayage, constitués à 85 % en poids de poussières d'incinération d'ordures ménagères et à 15 % en poids d'eau, résistent à l'expulsion de fluide jusqu'à une pression statique de 15 MPa. Selon cette considération, les REFIOM stockés chez STOCAMINE pourraient ainsi lier chimiquement env. $3\,000 \text{ m}^3$ de solution, qu'il serait impossible d'expulser, malgré la progression de la convergence. Pour le volume de vides miniers déterminé par l'ITASCA, la capacité

de liaison d'eau (absorption et rétention d'eau) des déchets ne joue quasiment aucun rôle au vu du volume de solution.

- En revanche, le bilan des volumes devra également tenir compte des nitrates, nitrites et cyanures absorbés par la solution, et de la recristallisation de NaCl et de KCl lors de la baisse de la sursaturation de la solution. Comme différents effets se superposent, on pourrait tenter une approximation, en supposant que les interactions entre les déchets stockés et la solution s'infiltrant depuis la mine n'entraîneront aucun changement significatif dans le volume interstitiel de la zone de stockage.

En raison des incertitudes actuelles quant à la quantité des substances dangereuses stockées dans le site de STOCAMINE, à leur mobilisation et à leur expulsion, incertitudes qu'il ne sera pas possible d'éliminer complètement même en améliorant la situation des données disponibles, on ne saurait que saluer toutes les mesures géotechniques visant à retarder la pénétration de solution dans la zone de stockage. Toutes ces mesures seront thématiques de manière détaillée dans le rapport principal. »