

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

Donneur d'ordre : MDPA
Mines de Potasse d'Alsace
av Joseph Else
FR 68310 Wittelsheim

Preneur d'ordre : K-UTEC AG Salt Technologies
Am Petersenschacht 7
99706 Sondershausen

Responsables projet : Dr. Bernd Weber (Dr. Marx GmbH material testing and consulting)
Dittmar Lack, Chimiste diplômé (K-UTEC AG)

Equipe chargée du projet : Jocelyne Goettmann, Physicienne diplômée (Dr. Marx GmbH material testing and consulting)
Antje Hesse, Géologue diplômée (K-UTEC AG)

Sondershausen, le 2. mai 2016

Dr. H. Marx
PDG

Dr. B. Weber
Chef de projet

Lack, Chimiste diplômé
Chef de projet

Sommaire

1	Objet de l'étude.....	4
2	Démarche et documents évalués	6
2.1	Démarche.....	6
2.2	Documents évalués	7
3	Scénarios possibles d'infiltration de saumure.....	8
3.1	Remarques préliminaires.....	8
3.2	Scénario A – sans barrage	9
3.3	Scénario B – avec barrages et mesures de remblayage.....	9
3.4	Déroulement théorique des processus	9
4	Informations relatives aux déchets fournies par MDP/STOCAMINE	11
4.1	Remarques préliminaires.....	11
4.2	Emballages.....	12
4.3	Catégories de déchets, types de déchets et tonnages stockés.....	12
4.4	Codes de déchets européens.....	13
4.5	Données d'analyse disponibles.....	18
4.5.1	Procédure de réception de déchets	18
4.5.2	Analyses de contrôle	18
4.5.3	Analyses complémentaires.....	19
4.6	Inventaire des composants dangereux	20
4.6.1	Substances inorganiques	20
4.6.2	Substances organiques	21
4.7	Evaluation de la base de données.....	22
5	Composants potentiels mais non analysés des déchets stockés	23
5.1	Considérations préliminaires.....	23
5.2	Caractérisation des types de déchets	24
5.2.1	A1 - Sels de trempe cyanurés.....	24
5.2.2	A2 - Sels de trempe non cyanurés.....	25
5.2.3	B3 - Déchets arséniés	26
5.2.4	C4 - Déchets chromiques	27
5.2.5	B5 - Déchets mercuriels	29
5.2.6	B6 - Terres polluées	29
5.2.7	D7 – Déchets électroniques.....	30
5.2.8	C8 - Déchets de galvanisation	31
5.2.9	E9 - Refiom	32
5.2.10	B10 – Produits phytosanitaires	34
5.2.11	D12 - Déchets de laboratoire.....	35
5.2.12	E13 - Déchets contenant de l'amiante	36
5.3	Conclusions.....	36
6	Considérations sur la solubilité des composants de déchets	39
6.1	Remarques préliminaires.....	39
6.2	Sels inorganiques	39
6.3	Valeur de pH	40
6.4	Cyanures.....	41
6.5	Métaux lourds.....	41
6.6	Substances organiques	44
6.7	Réactions entre les composants de déchets dissous.....	44
6.8	Conclusions.....	47
7	Evaluation du terme source établi par l'INERIS.....	48
7.1	Les calculs de l'INERIS.....	48

7.2	Evaluation des calculs réalisés	50
8	Formation de gaz.....	55
8.1	Remarques préliminaires.....	55
8.2	Hydrogène.....	55
8.3	Hydrocarbures gazeux.....	56
8.4	Cyanure d'hydrogène	57
8.5	Hydrogène arsénié et hydrogène phosphoré	57
8.6	Sulfure d'hydrogène.....	57
8.7	Dioxyde de soufre.....	58
8.8	Ammoniac	58
8.9	Conclusions.....	59
9	Résumé, conclusions et informations	60
10	Bibliographie.....	64

Sommaire des tableaux

Tableau 1	Récapitulatif des déchets stockés selon la base de données de STOCAMINE	12
Tableau 2	Déchets stockés, ventilés selon liste de codification européenne des déchets	13
Tableau 3	Inventaire calculé des substances dangereuses présentes dans le site de stockage de STOCAMINE (base : analyses SFX).....	20
Tableau 4	Teneur en sel des déchets d'incinération d'ordures ménagères.....	33
Tableau 5	Programme d'analyses	38
Tableau 7	Enrichissement de la saumure en Hg	54

1 Objet de l'étude

Le rendu de la tierce-expertise se compose :

- d'un rapport principal présentant les résultats de la tierce-expertise, et répondant aux différents points de la lettre du préfet du 17 février 2015.
- de quatre rapports techniques relatifs aux différents volets de la tierce-expertise :
 - un rapport *Géomécanique* ;
 - un rapport *Réévaluation de la composition des colis* ;
 - un rapport *Géochimie et terme source* ;
 - un rapport *Hydraulique*.

Le présent rapport correspond au rapport *Géochimie et terme source* de la tierce-expertise.

Le cadre dans lequel se situe la tierce-expertise est précisé au chapitre 2 du rapport principal.

L'objectif de la tierce expertise consiste à vérifier la plausibilité et l'exhaustivité des rapports techniques fondés sur le concept de fermeture et de confinement de l'ancien site de stockage souterrain de déchets de STOCAMINE.

De plus, l'équipe d'experts¹ doit fournir des informations complémentaires quant à l'état des sciences et de la technique, et quant à d'éventuelles mesures susceptibles de renforcer la sécurité lors du confinement/de la fermeture du site minier.

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-UTEC et la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting.

¹ Equipe d'experts : ARTELIA+IfG+K-UTEC

Observation

Au cours de l'élaboration de la tierce expertise par l'équipe d'experts, la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting a réalisé des analyses chimiques sur les échantillons prélevés dans l'échantillothèque de MDPA se rapportant aux déchets devant être déstockés du site de stockage de déchets souterrain de STOCAMINE et restockés dans celui de GSES à Sondershausen. Ces analyses font partie intégrante de la procédure d'autorisation relative au transfert et à l'élimination des déchets auprès de GSES.

Les résultats obtenus démontrent pour les déchets arséniés de la catégorie de stockage B3 qui ont été analysés des teneurs nettement plus faibles en mercure que celles déterminées au moyen de la spectrométrie de fluorescence aux rayons X (SFX) réalisée par STOCAMINE. Cet écart est notamment très sensible lorsque les échantillons contiennent une forte teneur en arsenic. Dans ces cas, on suppose que la superposition des pics d'arsenic et de mercure dans les spectres SFX serait à l'origine des valeurs de mercure excessives détectées dans les analyses de STOCAMINE.

L'INERIS avait calculé le terme source exclusivement sur la base des valeurs de mesure consignées dans la base de données de STOCAMINE. Au vu des incertitudes identifiées quant à l'exhaustivité et la fiabilité des données existantes, l'INERIS tablait sur une erreur de 50 %. Par ailleurs, dans l'évaluation des données, l'INERIS avait tenu compte du fait que les analyses de contrôle réalisées chez STOCAMINE, visant à vérifier les paramètres qualitatifs des analyses de déclaration, s'apparentaient davantage à une analyse semi-quantitative.

Dans le cadre de la procédure d'autorisation de transfert de certains déchets choisis de STOCAMINE vers le site de stockage souterrain de déchets de GSES à Sondershausen, des analyses chimiques doivent être réalisées selon des protocoles de mesure standardisés et acceptés par les autorités compétentes. Les analyses réalisées jusqu'ici par la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting illustrent bien les écarts évoqués ci-dessus par rapport aux valeurs d'analyse consignées chez STOCAMINE. Pour cette raison, l'équipe d'experts articulée autour d'ARTELIA avait recommandé à MDPA la réalisation d'analyses complémentaires de paramètres choisis sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE, par un laboratoire accrédité. Ces analyses ont été réalisées entre octobre 2015 et mars 2016.

2 Démarche et documents évalués

2.1 Démarche

Le volet "Chimie des déchets" a pour mission de vérifier et d'évaluer les rapports relatifs aux déchets, fournis dans le dossier de demande de fermeture déposé par MDPa ; la vérification et l'évaluation portent sur les composants dangereux et un dégagement potentiel de substances dangereuses par les déchets en cas d'infiltration de solutions dans les zones de stockage.

Si les données devaient s'avérer insuffisantes, par exemple en raison des méthodes de contrôle de réception de déchets pratiquées à l'époque par STOCAMINE, une estimation des teneurs en substances dangereuses supplémentaires possibles sera réalisée, d'une part sur la base des résultats des analyses réalisées au cours de la tierce-expertise, et d'autre part sur la base des expériences acquises par les sociétés K-UTEC et Dr. Marx GmbH material testing and consulting pour ce type de déchets. De plus, nous décrivons d'autres réactions possibles entre la solution s'infiltrant dans le site de stockage souterrain de déchets, et les déchets, susceptibles d'avoir un impact significatif sur la composition chimique de la solution expulsée à un moment ultérieur du site de stockage. Cet aspect de la tierce-expertise est particulièrement important compte tenu des incertitudes et lacunes de la base de données existante..

Il est indispensable d'avoir des connaissances les plus exactes possible sur les composants des déchets, en vue d'estimer la composition du milieu géochimique susceptible de se former après l'infiltration de saumure dans le site de stockage, et le potentiel polluant susceptible d'en être expulsé avec ce fluide. Sous cet angle, nous soumettrons les hypothèses émises par l'INERIS et les calculs réalisés par cet institut à une analyse critique.

Nous vérifierons les hypothèses considérées par l'INERIS quant au dégagement de gaz au moment du contact entre la saumure s'infiltrant dans le site de stockage et les déchets stockés, en tenant compte des caractéristiques typiques des déchets.

Sur la base des faits et des prévisions établies par l'INERIS, et en tenant compte des avis élaborées par les sociétés K-UTEC et Dr. Marx GmbH material testing and consulting concernant les déchets et les réactions possibles dans la zone de stockage lors de l'arrivée de la saumure, des préconisations seront faites afin de compléter le dossier de demande si cela apparaît nécessaire.

Il n'existe que très peu de publications sur le cas particulier d'une arrivée de solution possible dans un site de stockage souterrain rempli de déchets, en partie hautement toxiques, et a fortiori, sur les

composants dangereux de ces déchets et leurs réactions dangereuses avec la solution infiltrée, ou entre eux. Dans l'évaluation des documents communiqués par MDPA qui suit, nous allons donc nous baser essentiellement sur l'expérience de longue date recueillie par K-UTEC et Dr. Marx GmbH material testing and consulting en matière d'analyse chimique de déchets chimiques toxiques, et d'évaluation de leur aptitude en vue d'une élimination (stockage ultime) dans des mines de sel en Allemagne. Les résultats d'analyse, existant sous forme de bases de données auprès de K-UTEC, de déchets stockés, par le passé ou encore actuellement, dans des sites de stockage souterrains de déchets ou utilisés comme matériau de substitution pour le remblayage de mines en Allemagne, sont la propriété de nos donneurs d'ordre et ne pourront par conséquent être utilisés par nos soins que sous une forme générale, en vue de l'indication de plages de variation typiques des paramètres qui nous intéressent. La consultation de ces bases de données par des tiers présuppose un accord écrit de nos donneurs d'ordre.

2.2 Documents évalués

Rapports ayant fait l'objet de l'évaluation :

- **INERIS, 03/11/2011 - Pierre HENNEBERT, Benoît CHARRASSE, Benoît SCHNURIGER, Jean-Marie PADOX**
Evaluation du terme source dans le scénario du stockage illimité, calcul des quantités de contaminants stockés et concentrations potentielles en solution ou en phase gazeuse en cas d'ennoyage
- **INERIS, 07/12/2012 - Pierre HENNEBERT, Pierre TOULHOAT**
Modélisation complémentaire du terme source en fonction des scénarios de déstockage étudiés
- **BMG ENGINEERING AG, 21/07/2004 - Dr. C. Arnold, Dr. C. Munz**
Stockage souterrain de Wittelsheim : évaluation des risques suite au confinement de déchets dans la mine – Risques dus aux substances Chimiques
- **MDPA 2015 - Dossier de demande d'autorisation**

De plus, MDPA a fourni à la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting un accès à la base de données "base complète stocamine" concernant les déchets stockés dans le site de stockage souterrain STOCAMINE. Cette base de données contient des informations quant à la provenance, au type et à la quantité des déchets stockés, les analyses de déclaration et de contrôle, et des informations relatives aux emplacements de stockage de chacun des arrivages de déchets.

3 Scénarios possibles d'infiltration de saumure

3.1 Remarques préliminaires

Du fait de la configuration hydrogéologique du site, les installations souterraines dans lesquelles se situe la zone de stockage de l'ancien site de stockage souterrain de déchets STOCAMINE finiront par être ennoyées par l'arrivée d'eau douce par les puits. Le volume des vides miniers, remplis d'air, va diminuer progressivement du fait de la convergence.

Pour qu'une situation dangereuse puisse potentiellement résulter de la présence de substances chimiques toxiques dans l'ancien site de stockage souterrain de déchets STOCAMINE, les déchets stockés dans le site doivent entrer en contact avec des solutions mobiles, et les solutions contaminées doivent être transportées hors de la zone de stockage, jusque dans les couches aquifères sus-jacentes à la mine.

Il est primordial de déduire des scénarios quant au déroulement chronologique des processus à l'intérieur du site de STOCAMINE, pour pouvoir évaluer les réactions engendrées par le contact de la solution avec les déchets, l'enrichissement de la solution entrant dans la zone de stockage en substances dangereuses, et l'expulsion ultérieure de la solution contaminée par l'action de la convergence.

Les différents scénarios en termes de chronologie des événements seront discutés dans le rapport principal de l'équipe d'experts. Concernant le terme source et la mobilisation de substances dangereuses suite aux interactions entre les déchets stockés dans le site de stockage souterrain et la saumure qui s'y infiltrera, la fiabilité des données relatives à la composition chimique des déchets est d'une importance primordiale.

Par ailleurs, le volume des vides miniers subsistant dans la zone de stockage, susceptible d'accueillir la saumure infiltrée, est important au titre de l'évolution de la composition de la solution.

L'INERIS a présenté deux scénarios, l'un avec et l'autre sans construction de barrages. Pour le scénario retenu par MDPA qui prévoit la construction d'un système complet de barrages, le volume estimé par l'INERIS des vides miniers disponibles dans la zone de stockage lors de l'ennoyage est de 7 000 m³ (en considérant une porosité des déchets d'environ 33 %). Toutefois, ce scénario ne tient pas compte des mesures de remblayage des vides du stockage, présentées par MDPA dans le dossier de demande de janvier 2015. L'avis de l'équipe d'experts quant à la composition chimique du terme source tient compte des deux scénarios.

3.2 Scénario A – sans barrage

Ce scénario considère une arrivée de solution massive dans le site minier, avant que le site de stockage n'ait pu être isolé du reste des vieux travaux par des mesures techniques. Dans ce cas, un grand volume de solution, $\leq 6,2$ millions de m^3 , entrera en contact avec la quantité de déchets présente à ce moment-là sur le site de stockage de déchets, et absorbera les composants mobilisables contenus dans les déchets. Du fait du grand volume de solution et de la grande quantité de vides (porosité et vides miniers) subsistant à ce moment-là dans la zone de stockage, les réactions chimiques entre les déchets et la solution infiltrée se produiront assez rapidement. Les substances dangereuses mobilisées à partir des déchets se répandront progressivement dans la totalité du volume de solution et seront expulsées au fur et à mesure du processus de convergence, avec cette dernière.

3.3 Scénario B – avec barrages et mesures de remblayage

Le scénario retenu par les MDPAs est celui de la mise en œuvre d'un système d'étanchéité à barrières multiples conformément au complément au dossier de demande d'autorisation de fermeture déposé par MDPAs en janvier 2015. En créant un système complexe de barrages, la zone de stockage de déchets sera isolée par rapport aux autres secteurs de la mine. Le volume résiduel se remplit peu à peu de saumure. Les débits d'infiltration sont fonction de la perméabilité des barrages.

Sur la base de mesures réalisées sur des REFIOs d'installations d'incinération de déchets, l'ITASCA estime le volume des vides miniers au début de l'infiltration de la saumure à environ 70 000 m^3 . L'INERIS, ne tenant pas compte d'éventuelles mesures de remblayage dans le site de stockage de déchets, table sur un volume de vides miniers résiduels (porosité des déchets) de 7 000 m^3 .

3.4 Déroulement théorique des processus

Pour mieux comprendre les processus, et tout particulièrement ceux du scénario B, nous allons décrire brièvement les différentes étapes, depuis l'infiltration d'eau dans la mine jusqu'à l'expulsion de la solution contaminée.

L'eau douce s'infiltrant par les puits se minéralise, après avoir atteint les vieux travaux, en dissolvant les sels facilement solubles du gisement, essentiellement de type NaCl et KCl, avant d'atteindre un état d'équilibre (saturation). Cette étape est identique pour les deux scénarios. Lorsque les barrages et le remblai commenceront à être infiltrés, le caractère de la solution

changera, notamment par la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ due à l'interaction de la solution avec le béton ou le remblai, probablement élaboré à base de cendres volantes de charbon ou de matières similaires, et deviendra basique jusqu'à fortement basique (pH compris entre 11,0 et 12,5).

Une solution de $\text{NaCl}+\text{KCl}$, provoquant des réactions basiques, s'infiltrera moyennant un faible débit dans la zone de stockage, avant d'entrer en contact avec les déchets qui s'y trouvent et de réagir avec eux. A ce titre, il convient de considérer les possibilités ci-après :

- réactions entre les déchets et la solution
- réactions entre certains déchets, la solution et d'autres déchets

Ces réactions se produiront dans un premier temps à un niveau localisé, au contact immédiat entre les déchets et la solution. A mesure que l'infiltration de solution progresse, les vides (porosité) se saturent progressivement, si bien qu'à un moment, une connexion hydraulique doit théoriquement s'installer entre tous les déchets stockés. En raison des processus chimiques et physiques qui se déroulent, la composition de la solution va changer plusieurs fois. Les différences localisées en revanche finiront toutefois par s'équilibrer sur une période d'observation de plusieurs centaines d'années.

En fonction du type de déchets, des réactions chimiques totalement différentes peuvent se produire entre les déchets et la solution infiltrée, qui peuvent avoir un impact considérable sur l'évolution de la composition chimique de la phase liquide.

Il convient à ce titre de prendre en compte les réactions chimiques ci-après :

- dissolution de sels facilement solubles contenus dans les déchets solides stockés
- précipitation de sels difficilement solubles contenus dans la solution
- cristallisation de sels facilement solubles, "refoulés" de la phase solution
- dissolution de métaux lourds ou de leurs composés
- mobilisation de substances organiques
- décomposition de composants métalliques ou autres avec dégagement de gaz

Pour la description détaillée des réactions possibles et la quantification des processus qui se déroulent, il faut disposer d'une base de données la plus solide possible concernant les déchets stockés et leur composition chimique. Cela ne concerne pas seulement les composants toxiques, comme p. ex. les métaux lourds et les cyanures, mais également des substances dont le caractère soluble a un impact majeur sur la composition chimique de la phase solution.

Outre la dissolution et la précipitation de différentes matières solides, il faut également prendre en compte les réactions chimiques susceptibles d'entraîner un dégagement de gaz. Il peut se produire un dégagement de gaz toxiques, ou alors de gaz dont la solubilité dans des fluides aqueux risque d'entraîner une augmentation de la pression à l'intérieur de la zone de stockage.

Les différences majeures des deux scénarios au regard des processus chimiques résident d'une part dans la vitesse d'arrivée de la solution, et dans la proportion de matière solide (déchets) entrant en contact avec la solution par rapport au volume de cette dernière. Il faut alors s'attendre à des différences significatives en termes de mobilisation des substances dangereuses et de taux de concentration de ces dernières dans le volume de solution disponible.

Dans les sections 4 et 5 qui suivent, nous allons vérifier l'exhaustivité et la plausibilité de la base de données relative aux déchets stockés dans le site de STOCAMINE, disponible auprès de MDPA, que l'INERIS avait utilisée. En cas de données d'analyse incomplètes ou manquantes pour certains types de déchets, nous allons procéder à un estimatif des composés possibles, susceptibles d'être contenus dans ces derniers, à partir de données empiriques recueillies par K-UTE au cours d'analyses de déchets ayant été stockés dans des sites de stockage souterrains de déchets en Allemagne, voire utilisés comme matériau de substitution pour le remblayage de mines. Les résultats de cette caractérisation complémentaire des déchets seront ensuite pris en compte dans l'évaluation du terme source calculé par l'INERIS. On définit comme terme source les déchets stockés dans l'ancien site de stockage souterrain de déchets STOCAMINE, ou plus précisément, les substances dangereuses mobilisables, contenues dans ces déchets.

Les résultats de cette caractérisation approfondie des déchets seront ensuite pris en compte dans l'évaluation du terme source calculé par l'INERIS.

4 Informations relatives aux déchets fournies par MDPA/STOCAMINE

4.1 Remarques préliminaires

Dans ses considérations et calculs relatifs au type et au comportement des substances dangereuses contenues dans les déchets, l'INERIS a essentiellement eu recours aux données fournies par MDPA. Les principales informations relatives aux déchets seront brièvement récapitulées dans ce qui suit, puis évaluées, et complétées par des données empiriques recueillies dans l'exploitation de sites de stockage souterrains de déchets en Allemagne.

4.2 Emballages

Les déchets stockés chez STOCAMINE ont essentiellement été conditionnés dans des big bags en plastique, des conteneurs en plastique et des fûts en tôle hermétiquement fermés. Les déchets mercuriels, conditionnés dans des fûts en tôle d'acier garnis d'un lining (une saché) en plastique, ont été sécurisés en plus par une couche de recouvrement des déchets en mortier (à base de ciment ou de plâtre) contre le dégagement de mercure métallique ou de composés mercuriels volatils.

Or ces conditionnements ne servent de barrière entre les déchets et le terrain environnant ou les coups de grisou que pendant la phase précoce du stockage (phase d'exploitation). Au fur et à mesure que la convergence progresse, le terrain converge autour des colis et écrase le conditionnement. Cette phase a d'ores et déjà débuté dans la zone de stockage du site de STOCAMINE.

Il peut notamment se produire des réactions entre les déchets contenus dans les fûts et le métal du récipient, qui entraînent la corrosion de l'acier, et la perforation des fûts. Ce type de réactions apparaît notamment lorsque les déchets contiennent un taux d'humidité résiduelle efficace (p. ex. sels, acides ou bases).

4.3 Catégories de déchets, types de déchets et tonnages stockés

Durant la phase d'exploitation de STOCAMINE, un total d'env. 44.000 t de déchets non radioactifs a été stocké sur le site. Ces déchets ont été classés en 12 catégories en fonction de leurs propriétés physico-chimiques déterminantes.

Le Tableau 1 ci-après récapitule les catégories de déchets, avec le tonnage respectif stocké :

Tableau 1 Récapitulatif des déchets stockés selon la base de données de STOCAMINE

Catégorie/désignation	Tonnage stocké [t]
A1 - Sels de trempe cyanurés	2 154,88
A2 - Sels de trempe non cyanurés	1 214,64
B3 - Déchets arséniés	6 964,40
C4 - Déchets chromiques	427,96
B5 - Déchets mercuriels	2 254,94
B6 - Terres polluées	5 302,88
D7 – Résidus de l'industrie	137,50
C8 - Déchets de galvanisation	642,50
E9 - Refiom	20 670,69
B10 - Produits phytosanitaires	127,60

Catégorie/désignation	Tonnage stocké [t]
D12 - Déchets de laboratoire	221,92
E13 - Déchets contenant de l'amiante	3 851,06
Total	43 970,96

Le Tableau 1 montre que les déchets issus d'installations d'incinération de déchets, appelés REFIO (Résidus de Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères), constituent la catégorie de déchets majoritaire du point de vue des tonnages stockés dans le site de stockage souterrain de déchets STOCAMINE. Il est probable qu'il s'agisse essentiellement de poussières, mais également de gâteaux de filtre du retraitement des fumées d'incinération. Parmi les autres catégories importantes, on peut citer les sels de trempe, contenant des cyanures ou non. Il a en outre été stocké des tonnages importants de déchets arséniés, mercuriels et contenant de l'amiante, ainsi que des terres contaminées et des déchets contenant des métaux lourds.

La vérification effectuée par les sociétés Dr. Marx GmbH material testing and consulting et K-UTECH à partir de la base de données fournie par MDPA ("base complète stocamine") n'a pas permis de déceler d'écart significatif.

4.4 Codes de déchets européens

La société BMG EBINEERING AG a déterminé les codes de déchets inhérents aux différentes catégories de déchets stockées sur le site. [1] En revanche, on ne retrouve pas le système européen de codification des déchets (EWC) dans la base de données de STOCAMINE.

Le Tableau 2 ci-après récapitule les résultats obtenus par BMG. Les désignations de déchets figurant dans la colonne 2 ne sont indiquées que sous forme abrégée pour certains déchets.

Tableau 2 Déchets stockés, ventilés selon liste de codification européenne des déchets

Catégorie de déchets, libellé STOCAMINE	Codification européenne (EWC)
A1 - Sels de trempe cyanurés	06 03 11* sels solides et solutions contenant des cyanures 11 03 01* déchets cyanurés 11 03 02* autres déchets 15 02 02* absorbants, matériaux filtrants 17 05 03* terres et cailloux contenant des substances dangereuses

Catégorie de déchets, libellé STOCAMINE	Codification européenne (EWC)
A2 - Sels de trempe non cyanurés	10 06 01 scories (première et seconde fusion) 11 03 02* autres déchets 15 02 02* absorbants, matériaux filtrants
B3 - Déchets arséniés	03 02 05* autres produits de protection du bois contenant des substances dangereuses 06 04 03* déchets contenant de l'arsenic 06 13 01* produits phytosanitaires inorganiques, agents de protection du bois et autres biocides 06 13 02* charbon actif usé (sauf rubrique 06 07 02) 10 11 15* déchets solides provenant de l'épuration des fumées 11 01 99 déchets non spécifiés ailleurs 15 02 02* absorbants, matériaux filtrants
C4 - Déchets chromiques	07 07 99 déchets non spécifiés ailleurs 11 01 09* boues et gâteaux de filtration 11 01 99 déchets non spécifiés ailleurs 16 11 05* revêtements de fours et réfractaires provenant de procédés non métallurgiques 17 01 06* mélanges ou fractions séparées de béton, briques, tuiles et céramiques
B5 - Déchets mercuriels	06 04 04* déchets contenant du mercure 06 07 02* déchets de charbon actif utilisé pour la production du chlore 17 05 03* terres et cailloux contenant des substances dangereuses 17 09 01* déchets de construction et de démolition contenant du mercure 20 01 21* tubes fluorescents et autres déchets contenant du mercure
B6 - Terres polluées	03 02 03* composés organométalliques de protection du bois 04 02 99 déchets non spécifiés ailleurs 05 01 99 déchets non spécifiés ailleurs 06 01 99 déchets non spécifiés ailleurs 06 03 13* sels solides et solutions contenant des métaux lourds 06 03 14 sels solides et solutions autres que ceux visés aux rubriques [<i>phrase allemande incomplète</i>] 06 03 15* oxydes métalliques contenant des métaux lourds

Catégorie de déchets, libellé STOCAMINE	Codification européenne (EWC)
	06 03 99 déchets non spécifiés ailleurs
	06 04 05* déchets contenant d'autres métaux lourds
	06 04 99 déchets non spécifiés ailleurs
	06 05 02* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
	06 06 99 déchets non spécifiés ailleurs
	06 13 99 déchets non spécifiés ailleurs
	07 07 11* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses
	08 01 12 déchets de peintures ou vernis
	08 02 01 déchets de produits de revêtement en poudre
	08 02 99 déchets non spécifiés ailleurs
	10 01 04* cendres volantes et cendres sous chaudière d'hydrocarbures
	10 01 14* mâchefers, scories et cendres sous chaudière provenant de la co-incinération
	10 11 05 fines et poussières
	11 01 98* autres déchets contenant des substances dangereuses
	11 01 99 déchets non spécifiés ailleurs
	12 01 16* déchets de grenailage contenant des substances dangereuses
	12 01 20* déchets de meulage et matériaux de meulage contenant des substances dangereuses
	12 01 99 déchets non spécifiés ailleurs
	16 01 99 déchets non spécifiés ailleurs
	16 02 13* équipements mis au rebut contenant des composants dangereux
	16 03 03* déchets d'origine minérale contenant des substances dangereuses
	16 03 04 déchets d'origine minérale autres que ceux visés à la rubrique 16 03 03
	16 05 07* produits chimiques d'origine minérale à base de ou contenant des substances dangereuses, mis au rebut
	16 06 01* accumulateurs au plomb
	16 06 02* accumulateurs Ni-Cd
	16 11 03* autres revêtements de fours et réfractaires provenant de

Catégorie de déchets, libellé STOCAMINE	Codification européenne (EWC)
	<p>procédés métallurgiques</p> <p>16 11 05* revêtements de fours et réfractaires provenant de procédés non métallurgiques</p> <p>17 01 01 béton</p> <p>17 01 06* mélanges ou fractions séparées de béton, briques, tuiles et céramiques, ...</p> <p>17 02 02 verre</p> <p>17 05 03* terres et cailloux contenant des substances dangereuses</p> <p>19 01 99 déchets non spécifiés ailleurs</p> <p>19 03 04* déchets catalogués comme dangereux, partiellement stabilisés, autres que ceux visés à la rubrique 19 03 08</p>
D7 – Résidus de l'industrie	<p>06 04 03* déchets contenant de l'arsenic</p> <p>06 04 05* déchets contenant d'autres métaux lourds</p> <p>11 01 98* autres déchets contenant des substances dangereuses</p> <p>12 01 20* déchets de meulage et matériaux de meulage</p> <p>15 02 02* absorbants, matériaux filtrants</p> <p>16 06 05 autres piles et accumulateurs</p>
C8 - Déchets de galvanisation	<p>06 05 02* boues provenant du traitement in situ des effluents contenant des substances dangereuses</p> <p>06 06 02* déchets contenant des sulfures dangereux</p> <p>11 01 08* boues de phosphatation</p> <p>11 01 98* autres déchets contenant des substances dangereuses</p> <p>15 02 02* absorbants, matériaux filtrants</p> <p>19 02 05* boues provenant des traitements physico-chimiques contenant des substances dangereuses</p>
E9 - Résidus de l'incinération de déchets	<p>10 01 01 mâchefers, scories et cendres sous chaudière</p> <p>10 01 04* cendres volantes et cendres sous chaudière d'hydrocarbures</p> <p>10 09 09* poussières de filtration des fumées contenant des substances dangereuses</p> <p>10 10 05* noyaux et moules de fonderie n'ayant pas subi la coulée contenant des substances dangereuses</p> <p>10 11 05 fines et poussières</p> <p>10 11 15* déchets solides provenant de l'épuration des fumées</p> <p>10 11 16* déchets solides provenant de l'épuration des fumées</p>

Catégorie de déchets, libellé STOCAMINE	Codification européenne (EWC)
	15 02 02* absorbants, matériaux filtrants 16 05 07* produits chimiques d'origine minérale mis au rebut 19 01 07* déchets solides provenant de l'épuration des fumées 19 01 13* poussières de filtration des fumées contenant des substances dangereuses 19 01 15* cendres sous chaudière contenant des substances dangereuses 19 04 02* cendres volantes et autres déchets du traitement des gaz de fumée
B10 - Produits phytosanitaires	02 01 08* déchets agrochimiques contenant des substances dangereuses 06 04 03* déchets contenant de l'arsenic
D12 - Déchets de laboratoire	07 02 08* autres résidus de réaction et résidus de distillation 16 05 06* produits chimiques de laboratoire à base de ou contenant des substances dangereuses, y compris les mélanges de produits chimiques de laboratoire
E13 - Déchets contenant de l'amiante	06 07 01* déchets contenant de l'amiante provenant de l'électrolyse 07 04 13* déchets solides contenant des substances dangereuses 10 11 15* déchets solides provenant de l'épuration des fumées 12 01 16* déchets de grenillage contenant des substances dangereuses 16 02 12* équipements mis au rebut contenant de l'amiante libre 16 11 05* revêtements de fours et réfractaires provenant de procédés non métallurgiques 17 06 01* matériaux d'isolation contenant de l'amiante 17 06 03* autres matériaux d'isolation à base de ou contenant des substances dangereuses 17 06 05* matériaux de construction contenant de l'amiante. 19 01 07* déchets solides provenant de l'épuration des fumées

La liste des codes EWC forme la base du descriptif des types de déchets stockés présenté à la section 5.

4.5 Données d'analyse disponibles

4.5.1 Procédure de réception de déchets

L'autorisation d'exploitation de STOCAMINE du 03 février 1997 stipule la création d'un fichier d'identification pour chaque type de déchet, devant comprendre les indications caractéristiques ci-après :

- Fabricant
- Genèse
- Codification européenne (EWC)
- Principaux constituants
- Composants Dangereux
- Analyse chimique d'un laboratoire spécialisé

Les indications relatives au déchet et la production d'une analyse chimique relèvent de la responsabilité du producteur des déchets. Après une vérification des indications fournies, les documents ont été regroupés par STOCAMINE pour chaque type de déchets dans un dossier dit "CAP".

4.5.2 Analyses de contrôle

Des analyses de contrôle ont été réalisées chez STOCAMINE sur les déchets livrés. Elles prenaient notamment la forme d'analyses spectrométriques de fluorescence aux rayons X (SFX). Cette méthode d'analyse permet d'établir un screening des éléments contenus dans les déchets. L'expérience a montré que la reproductibilité des résultats de mesure était correcte pour les éléments chimiques présentant un numéro atomique élevé. Cela vaut notamment pour les métaux lourds. En présence de teneurs élevées de certains éléments, il s'est avéré que des interférences de pics peuvent se produire dans les spectres SFX, susceptibles de fausser l'évaluation des mesures, et ainsi, les valeurs de mesure consignées. Pour les éléments à numéro atomique peu élevé, et en l'absence de standards (calibrages) appropriés, on observe généralement des écarts assez importants par rapport aux teneurs réelles des éléments. STOCAMINE n'a déterminé que des éléments chimiques d'un numéro atomique supérieur à 11 (sodium), qui ont été consignés dans les protocoles de mesure. Parmi les éléments chimiques dangereux ou leurs composés, on notera notamment le béryllium, le bore et le fluor qui ne sont pas décelés au moyen de la spectrométrie de fluorescence X (SFX).

Par principe, les mesures réalisées au moyen de la SFX ne permettent pas de différencier les composés d'un même élément chimique. Cet aspect est notamment très important pour les éléments ci-après :

Arsenic : - composés hydrosolubles de l'arsenic

- composés difficilement solubles de l'arsenic

Chrome : - métal/alliage

- composés du chrome non toxiques tels que chrome trivalent Cr(III)

- composés du chrome hydrosolubles et toxiques tels que le chrome hexavalent Cr(VI) (chromates, dichromates)

Mercure : - mercure métallique

- composés volatils du mercure

- composés facilement ou difficilement solubles

Les analyses de contrôle consignées diffèrent souvent quant au nombre des éléments chimiques décelés. On peut avancer l'interprétation suivante de ce phénomène : ces analyses mentionnent à l'évidence les éléments chimiques pour lesquels les valeurs de mesure déterminées étaient les plus élevées, ou alors ceux qui constituent des substances dangereuses.

4.5.3 Analyses complémentaires

Dans son rapport concernant l'évolution du terme source, l'INERIS indique une incertitude de 50 % pour les données SFX utilisées. Ces incertitudes se rapportent au prélèvement des échantillons et à la performance de la méthode d'analyse utilisée (spectrométrie de fluorescence aux rayons X - SFX). Les risques d'incertitude analytiques sont liés à la préparation des échantillons, au calibrage de l'appareil de mesure, et à l'évaluation des spectres (p. ex. non-détection d'interférences).

Dans le cadre du transfert de déchets du site de STOCAMINE au site de stockage souterrain de déchets de GSES à Sondershausen, des analyses chimiques ont été réalisées entre autres sur les déchets arséniés de la catégorie de stockage B3. Par opposition aux analyses SFX de réception réalisées par STOCAMINE, les résultats de ces analyses montrent, essentiellement en présence de teneurs élevées en arsenic, des valeurs de mesure nettement plus faibles pour le mercure. Au vu des incertitudes établies quant à la fiabilité des valeurs de mesure consignées dans la base de données de STOCAMINE (notamment quant au paramètre mercure), l'équipe d'experts a proposé un programme d'analyses complémentaire.

Ces analyses, mises en œuvre entre octobre 2015 et mars 2016, ont été réalisées sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE, à l'aide de méthodes éprouvées, par un laboratoire accrédité. Le champ de paramètres à analyser pour ce programme complémentaire a été défini par l'équipe d'experts.

Les résultats de ces analyses n'étaient pas disponibles lors du travail de tierce expertise relatif au volet géochimie présenté dans ce rapport. Le rapport a toutefois été actualisé en fin de tierce-expertise en tenant compte en paragraphe 7.2 de la nouvelle évaluation de la quantité de mercure stockée (25.8 tonnes).

4.6 Inventaire des composants dangereux

4.6.1 Substances inorganiques

La base de données créée par STOCAMINE a été évaluée par l'INERIS, qui a établi un bilan quantitatif et un inventaire des substances dangereuses stockées dans l'ancien site de stockage souterrain de déchets. Ces travaux ont formé la base des calculs réalisés par l'INERIS quant à l'émission éventuelle de polluants ou de substances toxiques, mobilisés dans le site de stockage minier, selon le scénario retenu.

Le Tableau 3 ci-après récapitule les quantités de substances dangereuses calculées, stockées dans l'ancien site de stockage souterrain de déchets de STOCAMINE, à partir des analyses de contrôle (SFX), par l'INERIS (colonne 2), et par Dr. Marx GmbH material testing and consulting/K-UTEC.

Tableau 3 Inventaire calculé des substances dangereuses présentes dans le site de stockage de STOCAMINE (base : analyses SFX)

Paramètre(s)	Tonnage total [t]	
	INERIS	Dr. Marx GmbH/K-UTEC
Antimoine	79	79
Arsenic	1 199	1 184
Baryum	192	189
Plomb	214	216
Cadmium	30	30
Chrome	48	46
Chrome(VI)	1,2	non déterminé
Cobalt	7,2	7,3
Cuivre	88	88
Nickel	33	33
Manganèse	21	21

Paramètre(s)	Tonnage total [t]	
	INERIS	Dr. Marx GmbH/K-UTEC
Molybdène	11	14
Mercure	53	51
Sélénium	0,9	0,8
Thallium	3,9	3,9
Cyanure	4,7	4,0

Les calculs effectués pour déterminer l'inventaire des polluants, par l'INERIS et par Dr. Marx GmbH material testing and consulting/K-UTEC, sur la base des analyses de contrôle, coïncident pour la majeure partie. Les écarts décelés sont négligeables et n'ont aucun impact significatif sur les résultats des calculs réalisés par l'INERIS quant à une éventuelle expulsion de polluants hors de l'ancien site de stockage de déchets. Les imprécisions résultant des méthodes de prélèvement d'échantillons et d'analyse pratiquées à l'époque excéderont très probablement les différences observées entre les résultats des deux séries de calcul.

4.6.2 Substances organiques

Les substances organiques et autres paramètres tels que COT, HCP, HAP, PCB, PCDD/F, HHV, BTEX ou les composés nitroaromatiques ne sont pas décelables au moyen de l'analyse SFX. Aussi, pour ces paramètres, nous ne disposons d'aucune valeur de mesure pour les déchets stockés.

Au vu des types de déchets stockés, et rapportée à l'inventaire complet des substances dangereuses, la fraction estimée de substances dangereuses organiques est plutôt faible. Cette hypothèse est d'ailleurs soutenue par des valeurs de mesure plutôt faibles pour le paramètre perte au feu (du résidu sec), inférieures à 1 %.

En revanche, MDPA et BMG fournissent des indications relatives aux tonnages totaux stockés pour le PCB, le colorant synthétique ACBT et le produit phytosanitaire ZIRAM (catégories de stockage B6 et B10), de même que pour les dioxines et les furanes polychlorés (PCDD/F) contenus dans les REFIOM (catégorie E9). [1, 2]

Les quantités totales de ces substances sont indiquées comme suit :

- PCB < 250 kg
- PCDD/F < 0,4 kg
- Colorant ACBT (amino-4-chlorotrifluorométhylbenzène) 29 t

- ZIRAM (ZDMC = N, N- diméthylthiocarbamate) 28 t

4.7 Evaluation de la base de données

L'INERIS, après avoir déterminé les tonnages stockés pour les différentes catégories de déchets, puis, après avoir examiné les analyses du contrôle de réception des déchets disponibles auprès de STOCAMINE, a calculé l'inventaire des polluants stockés dans l'ancien site de stockage souterrain de déchets.

Le déstockage des déchets arséniés et mercuriels, prévu et d'ores et déjà lancé, n'a pas encore été pris en compte dans ce bilan quantitatif (cf. Tableau 3). La composition du terme source suivant différents scénarios de déstockage a été calculée par l'INERIS dans un rapport complémentaire.

Les analyses chimiques effectuées dans le cadre du déstockage de déchets arséniés et mercuriels par la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting, selon les méthodes de dosage ICP et AAS par digestion à l'eau régale, 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.

En raison des écarts en partie très sensibles entre les analyses réalisées auprès de STOCAMINE et les valeurs de mesure déterminées par la société Dr. H. Marx GmbH material testing and consulting, un doute s'impose quant à la fiabilité des données d'analyse SFX disponibles auprès de STOCAMINE.

Par ailleurs, les spectres SFX des analyses de contrôle de STOCAMINE ne sont plus disponibles, si bien qu'une réévaluation de ces spectres n'est plus possible.

Pour les déchets cyanurés, la base de données StocaMine contient des valeurs de mesure pour le paramètre "cyanure, facilement libérable". En revanche, les informations disponibles sont considérées comme incomplètes et/ou non fiables. Pour les cyanures facilement libérables, l'INERIS indique un tonnage stocké compris entre 4 et 5 tonnes, calculé sur la base des analyses réalisées par StocaMine (colorimétrie). En fonction des indications fournies par le producteur de déchets, la société BMG estime la quantité de cyanures à 159 tonnes, et la quantité de cyanates, à 212 tonnes. [1]. Compte tenu des incertitudes sur ce paramètre, qui joue un rôle prépondérant dans la géochimie du terme source, l'INERIS a fait réaliser des analyses complémentaires sur quelques lots, qui ont donné des résultats proches de ceux obtenus lors de l'acceptation des

déchets sur le site. Le tiers expert a recommandé toutefois la réalisation d'analyses plus exhaustive sur ce paramètre.

Pour une partie des déchets, la base de données contient des valeurs de mesure pour le paramètre "chrome hexavalent, Cr(VI)". En revanche, les analyses disponibles sont insuffisantes pour pouvoir estimer et évaluer la quantité effective de chrome(VI).

Les valeurs de mesure disponibles (SFX, Cr(VI), cyanure) ont été évaluées par l'INERIS, qui a calculé leur tonnage respectif dans les déchets stockés, par élément ou par paramètre. Ces valeurs de mesure sont considérées comme incomplètes et en partie comme non fiables. Elles forment néanmoins les données de base de l'inventaire de substances dangereuses, récapitulé dans le "terme source" de l'ancien site de stockage souterrain de déchets STOCAMINE.

La proposition de l'équipe d'experts quant à la réalisation d'analyses complémentaires sur la base de méthodes standardisées par un laboratoire accrédité a amélioré la situation des données destinée à l'évaluation de l'inventaire de substances dangereuses stockées dans le site de stockage de STOCAMINE, et des dangers potentiels émanant de celui-ci. Le résultat de ces analyses est présenté dans un rapport spécifique.

Les analyses de contrôle réalisées par STOCAMINE ne couvrent pas en totalité le potentiel de substances dangereuses probablement contenu dans les déchets. De plus, il se peut que certains composants de déchets, qui ne font pas partie des contaminants principaux², aient un impact sur la caractérisation du milieu chimique susceptible de se former lors de l'infiltration de la solution dans la zone de stockage. Afin d'identifier d'autres composants importants des déchets, la section 5, en prenant en compte la littérature spécialisée et des données empiriques, établira une caractérisation exhaustive des déchets stockés.

5 Composants potentiels mais non analysés des déchets stockés

5.1 Considérations préliminaires

Comme nous l'avons déjà évoqué à la section 4, les analyses de contrôle disponibles de STOCAMINE n'incluent pas tous les paramètres de substances dangereuses susceptibles d'intéresser cette étude. De plus, pour prévoir l'évolution de la solution, lors de son infiltration dans

² Contaminants identifiés dans la mesure où ils sont susceptibles a priori d'avoir un impact significatif compte tenu de leurs tonnages dans le stockage, de leur toxicité et de leur mobilité

la zone de stockage, il faut tenir compte d'autres composants solubles, susceptibles d'être présents dans les déchets.

Sur la base de l'évaluation de publications spécialisées et forts de l'expérience de longues années des sociétés K-UTEC et Dr. Marx GmbH material testing and consulting en matière d'analyse et d'évaluation de l'aptitude de déchets industriels pour la valorisation dans des sites miniers (stockage dans des sites de stockage souterrains, remblayage), nous allons décrire dans la section qui suit d'éventuels autres composants dangereux ou susceptibles d'avoir une incidence, solubles dans des fluides aqueux. Ce faisant, nous allons également nous appuyer sur les informations relatives aux codes EWC, à la provenance et à la genèse des déchets stockés dans le site de stockage de STOCAMINE. Dans la mesure du possible, nous allons essayer de fournir une estimation quant aux tonnages potentiellement présents de ces substances dans l'ancien site de stockage de STOCAMINE, sur la base des données de la littérature spécialisée et de nos connaissances empiriques. [3, 4, 5, 11, 12, 13, 14, 15, 21].

NB : sur la base des observations présentées dans cette section du rapport, de nouvelles analyses ont été réalisées et une réévaluation des quantités de substances dangereuses présentes dans le stockage. Cette réévaluation fait l'objet d'un rapport spécifique.

5.2 Caractérisation des types de déchets

5.2.1 A1 - Sels de trempe cyanurés

Ce type de déchets comporte comme principales catégories de polluants des cyanures et des cyanates, présents sous forme de composés de sodium et de potassium. Pour les cyanures facilement libérables, nous disposons de valeurs de mesure. Celles-ci ont été évaluées par l'INERIS et utilisées dans la suite de l'étude. La quantité calculée des cyanures facilement libérables dans le site de stockage, d'env. 4 à 5 tonnes, correspond à une teneur en cyanures des déchets stockés de 0,2 % en moyenne. Cette valeur semble relativement faible. Selon les estimations de la société BMG, le tonnage stocké pour les cyanures est de 159 tonnes, et de 212 tonnes pour les cyanates. L'INERIS a fait réaliser des analyses complémentaires sur quelques lots, qui ont donné des résultats proches de ceux obtenus lors de l'acceptation des déchets sur le site. La réalisation d'analyses plus exhaustive sur ce paramètre apparaît toutefois nécessaire, et a été inclus dans le programme proposé par le tiers-expert.

Des mesures par échantillonnage, effectuées sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons, permettraient ainsi un comparatif avec les valeurs de mesure consignées dans la base de données

de STOCAMINE. Le paramètre cyanate pourrait également être analysé au titre des analyses ultérieures, et intégré au terme source.

Outre les sels de trempe cyanurés, le site de stockage contient également des sels cyanurés particuliers, des matériaux absorbants et filtrants. Dans ces déchets, on peut notamment supposer la présence d'un certain nombre d'halogénures ou de sulfates alcalins et alcalino-terreux, ou de sels d'ammonium. Les métaux lourds ne présentent qu'une importance mineure pour les déchets classés dans la catégorie A1.

Avec 2 à 3 %, la fraction de déchets répondant aux codes EWC de la catégorie A1 est plutôt faible. Aussi, la contamination potentielle par des substances dangereuses supplémentaires peut donc être considérée comme relativement faible.

Si, comme l'a documenté la société BMG, le site de stockage devait contenir également des déchets répondant au code EWC 11 03 02* (boues et solides provenant de la trempe), leurs propriétés seraient décrites par la caractérisation des déchets de la catégorie A2 "sels de trempe".

Pour les déchets de la catégorie A1, des analyses du paramètre "cyanure, facilement libérable", sur davantage de lots par rapport aux analyses réalisées par l'INERIS permettraient une estimation plus précise du tonnage de cyanures stocké. L'analyse des paramètres cyanate et ammonium serait intéressante du point de vue de la minéralisation de la saumure entrant en contact avec les déchets, et notamment de la formation d'amminocomplexes en présence de métaux lourds.

5.2.2 A2 - Sels de trempe non cyanurés

Cette catégorie regroupe probablement tous les sels de trempe ne contenant pas de cyanure. Il en existe une multitude, et de qualités très variables.

Concernant la teneur potentielle en substances dangereuses de ce type de déchets, on accordera une grande importance aux nitrites et aux nitrates alcalins, car ces substances, fortement hydrosolubles, sont susceptibles d'avoir un impact sur le fluide aqueux si ce dernier entre en contact avec les déchets. Cette question sera traitée à la section 6.2.

Les nitrites et les nitrates ne sont pas les paramètres les plus critiques d'un point de vue écologique. L'arrêté du 11/01/2007 fixe un seuil de 100 mg/l pour les nitrates dans la nappe (aucun seuil n'étant fixé pour les nitrites dans la nappe phréatique).

Estimation des tonnages de nitrites et de nitrates

Hypothèses

- Tonnage total stocké : 1 200 t
- Teneur en nitrites : 5 à 50 % en poids
- Teneur en nitrates : 10 à 50 % en poids

Tonnage estimé

- Nitrites : 60 à 600 t
- Nitrates : 120 à 600 t

Les composants à réaction basique comme p. ex. les carbonates ou hydroxydes alcalins ne sont pas considérés comme des composants dangereux du point de vue de la toxicité pour la nappe phréatique, mais ils ont un impact sur la concentration des ions d'hydroxyde du fluide aqueux après être entrés en contact avec ce dernier. Les sels de trempe regroupés sous cette catégorie ont des réactions typiques basiques, voire fortement basiques.

Les sels de trempe à base de chlorures de baryum sont décrits par les données de la spectrométrie SFX, essentiellement quant au paramètre baryum.

Certains de ces déchets contenant des nitrates ou des nitrites présentent une contamination connue de chromates, d'une concentration massique inférieure à 0,1 % en poids. Cette contamination n'est pas décelée par les spectres SFX réalisés. Subsidièrement, on pourrait tabler sur la présence de chrome hexavalent (Cr(VI)) pour le chrome décelé dans les données SFX disponibles, à titre d'hypothèse prudente.

En plus du code EWC 11 03 02*, cette catégorie de déchets stockés comporte également des scories provenant de la métallurgie du cuivre, ainsi que matériaux absorbants et filtrants. Les données des analyses SFX permettent de caractériser la composition chimique de ces scories.

Des analyses supplémentaires à réaliser sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE pour les métaux lourds et le chrome(VI), susceptibles d'avoir un impact écologique, permettraient d'avoir un estimatif plus précis des charges de polluants stockées sous cette catégorie dans le site de stockage de STOCAMINE. La détermination des paramètres nitrite, nitrate et ammonium permettrait également d'obtenir des informations précieuses quant à la composition estimée de la saumure (minéralisation, complexes de métaux lourds) entrant en contact avec les déchets.

5.2.3 B3 - Déchets arséniés

Cette catégorie regroupe manifestement des déchets à forte teneur en arsenic, dont le mode de genèse diffère fortement. Il s'agit de produits de protection du bois et de produits phytosanitaires,

de revêtements de fours, de résidus de l'épuration des gaz de combustion de la fabrication de verre, de matériaux de filtration et d'équipements de protection mis au rebut, et d'autres déchets arséniés non spécifiés par ailleurs.

Les produits de protection du bois et les produits phytosanitaires arséniés peuvent contenir, outre l'arsenic, des métaux lourds tels que le cuivre et le chrome, ce dernier sous forme de chromates et de dichromates. Comme la spectrométrie SFX ne permet pas de différencier entre le chrome (total) et le chrome Cr(VI), et que l'analyse chimique est lacunaire pour le chrome hexavalent, la quantité totale de chrome hexavalent issue de ces déchets pourrait être supérieure à 1 t, rapportée à la quantité totale de déchets stockés.

Pour les déchets de la fabrication du verre, il convient de distinguer les revêtements de four (réfractaires) mis au rebut et les poussières de filtration des fumées / accumulations de sel issues des gaines d'évacuation des fumées des cuves de vitrification. En fonction de la composition et des propriétés du verre fabriqué, ces déchets vont contenir des types et des concentrations variables de métaux lourds et de verre. Parmi les métaux lourds typiques, on compte l'arsenic, l'antimoine, le plomb, le chrome, le nickel, le sélénium, le zinc et l'étain. La fabrication de verre borosilicate peut donner lieu à de fortes concentrations de bore, présent sous forme de trioxydes de dibore, d'acide borique et de tétraborates de sodium. Les revêtements de four contenant de fortes concentrations de chrome hexavalent n'ont probablement pas été classés dans cette catégorie. Les accumulations de sel dans les gaines d'évacuation des fumées contiennent typiquement de fortes teneurs en sulfates, parfois sous forme de sulfates d'hydrogène, présentent une valeur de pH souvent faible de l'éluat, et enfin, une forte solubilité d'un grand nombre de métaux lourds. En revanche, les poussières de filtration présentent une réaction fortement basique en présence de teneurs (typiquement élevées) de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les déchets arséniés comportent le plus fort tonnage de métaux lourds (1 200 t) stocké dans le site de stockage souterrain de STOCAMINE. Les analyses supplémentaires préconisées permettraient d'améliorer considérablement la connaissance concernant les quantités de métaux lourds stockées et notamment le mercure.

5.2.4 C4 - Déchets chromiques

La catégorie C4 regroupe des déchets présentant de fortes concentrations de chrome, présent essentiellement sous la forme de composés de chrome hexavalent Cr(VI), facilement soluble dans l'eau. Il s'agit essentiellement de boues de galvanisation, de revêtements de four et de déchets de construction et de démolition.

Les boues répondant au code EWC 11 01 09* contiennent typiquement une variété de métaux lourds, comme p. ex. du chrome, du nickel et du zinc, essentiellement sous forme d'hydroxydes. Dans ces boues, la présence de fortes teneurs en chrome hexavalent Cr(VI) reste néanmoins plutôt rare. Autres contaminations typiques de cette catégorie de déchets : présence de résidus d'hydrocarbures pétroliers et de graisses, représentant en moyenne un pourcentage massique de 1 %.

Les revêtements de four classés dans cette catégorie devraient alors être essentiellement des briques réfractaires contenant du chrome et de la magnésie. Outre de fortes teneurs en chrome (chrome total), ce type de déchets se caractérise par des contaminations superficielles sous forme de chromates solubles. Les fractions de chrome hexavalent typiques de ce type de revêtements de four varient entre 0,01 et 0,1 %, rapportées au tonnage total des déchets. Par ailleurs, ces revêtements de four peuvent également contenir les métaux lourds présents dans les revêtements de four décrits à la section 5.2.3.

Parmi les déchets de construction/démolition stockés, on suppose la présence de déchets de démolition d'installations industrielles ayant servi à fabriquer ou à transformer des chromates ou des dichromates. Une estimation quantitative de la fraction de chrome hexavalent, dont la distribution est inhomogène dans ce type de déchets, est difficile. Elle devrait être de l'ordre de 0,1 à 1,0 %. Ces déchets peuvent également présenter d'autres contaminations, p. ex. d'autres métaux lourds ou des substances organiques (HAP, PCB, HCP, HHV, BTEX ou PCDD/F). Ces substances n'ont pas été déclarées par les producteurs de déchets, mais il est fort probable qu'elles soient absentes, ou, qu'en cas de présence, leur concentration dans les déchets soit très faible.

La quantité de chrome hexavalent déterminée par l'INERIS dans les déchets contenant du chrome, à savoir 1,2 t, correspond à une teneur en Cr(VI) de 0,3 %.

En l'absence de valeurs de mesure pour le chrome Cr(VI), la prudence impose de supposer dans les déchets contenant du chrome la présence de chromates et de dichromates facilement solubles dans des fluides aqueux. Fortement concentrées, ces substances deviennent des oxydants puissants.

Pour les déchets de la catégorie C4, les experts ont proposé des analyses complémentaires de métaux lourds à réaliser sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons, afin de pouvoir quantifier plus précisément les tonnages des substances dangereuses stockées. Le paramètre le plus important est le chrome(VI).

5.2.5 B5 - Déchets mercuriels

Des déchets mercuriels répondant à cinq différents codes EWC ont été stockés dans le site de stockage de STOCAMINE. Il s'agit de déchets de charbon actif utilisé pour la production du chlore (électrolyse chlore-alcali, selon le procédé d'amalgame au mercure), de tubes fluorescents, de terres et de déchets de construction/démolition et d'autres déchets mercuriels non spécifiés.

En fonction de la genèse des déchets, le mercure est présent soit sous forme métallique, soit sous forme de composés inorganiques ou organiques.

Le mercure se laisse bien déterminer par la spectrométrie SFX. Les problèmes éventuels d'interprétation des spectres présentant en même temps de fortes teneurs d'arsenic ont déjà été évoqués plus haut.

Les déchets stockés regroupés sous cette catégorie peuvent contenir, outre du mercure, d'autres métaux lourds dangereux et des terres rares (tubes fluorescents). Ces éléments chimiques sont également décelés par l'analyse SFX avec screening d'éléments.

En revanche, les données disponibles ne permettent pas de déterminer si les terres et déchets de construction stockés contiennent des substances dangereuses organiques, et dans l'affirmative, dans quelle concentration. Aucun paramètre de ce type n'a été défini dans la déclaration des déchets. Les déchets répondant aux codes EWC 170503* et 170901* ne représentent que 2 % des déchets stockés sous la catégorie B5. La quantité de substances dangereuses organiques susceptible d'être stockée avec ces déchets est par conséquent faible.

Les analyses quantitatives supplémentaires de métaux lourds permettront un estimatif plus fiable de l'inventaire des substances dangereuses stockées, notamment concernant le mercure.

5.2.6 B6 - Terres polluées

Cette catégorie regroupe des terres et résidus contenant des métaux lourds présentant potentiellement des contaminations diverses. En effet, des déchets répondant à 40 codes EWC différents, et provenant de branches industrielles diverses y compris du bâtiment, ont été stockés dans le site de stockage.

Les terres polluées peuvent présenter notamment des contaminations par différents éléments chimiques comme l'arsenic, le plomb, le chrome hexavalent et le mercure, ou par des cyanures ou des fluorures solubles, à moins que ces derniers n'aient été classés dans une autre catégorie du fait de la présence de ces contaminants. Il est également possible qu'elles contiennent des substances organiques telles que des HAP, PCB, PCDD/F, HHV, BTEX, HCH, HCB ou autres fongicides ou pesticides.

Toutefois, cette catégorie comprend également des sels, des déchets de meulage et matériaux de meulage contenant de l'huile, des boues d'égouts, des déchets de peinture et de vernis, des oxydes métalliques, des boues d'égouts [répétition inhérente au texte allemand], des cendres et des poussières de filtration d'installations d'incinération, différents types de piles, des revêtements de four de processus métallurgiques ou autres, du béton, des terres, des déchets de construction/démolition, des déchets de grenailage, des produits de protection du bois et des produits chimiques d'origine minérale mis au rebut.

Ces déchets, dont la genèse est extrêmement variable, peuvent comporter un certain nombre d'autres substances dangereuses inorganiques, en sus des métaux lourds. On citera par exemple les composés solubles tels que les chlorures, sulfates, fluorures, cyanures et sels d'ammonium.

Pour une partie des déchets stockés, regroupés sous la catégorie B6, on doit s'attendre à de fortes fractions organiques, dont une partie fortement solubles. Cela vaut notamment pour les déchets de meulage et matériaux de meulage, les déchets de peintures et de vernis, et peut-être aussi pour les produits de protection du bois.

Pour les piles stockées, on admettra qu'elles sont complètement déchargées et quasiment exemptes de solutions d'électrolytes.

Les déchets des centrales d'incinération qui utilisent des déchets comme combustibles contiennent typiquement des PCDD/F.

Si les déchets regroupés sous le code EWC 16 11 03* devaient contenir des revêtements de four issus de l'industrie de la fonderie d'aluminium, on devrait s'attendre à la présence, en plus de fluorures et de cyanures facilement solubles, à des composants susceptibles de réagir au contact de la solution par un dégagement de gaz (hydrogène, méthane, ammoniac, hydrogène phosphoré, cyanure d'hydrogène). Cette problématique sera thématifiée de manière détaillée à la section 8.

Comme cette catégorie comprend essentiellement des terres et déchets contenant des métaux lourds, l'équipe d'experts a proposé la réalisation d'analyses supplémentaires quant au paramètre métaux lourds. Il est probable que les contaminants organiques joueront un rôle plutôt mineur. En revanche, en cas de besoin, on pourrait réaliser des analyses complémentaires, p. ex. pour les paramètres PCB, BTEX, HAP ou produits phytosanitaires, sur la base des échantillons de la bibliothèque d'échantillons, si leur présence devait être attestée dans les CAP.

5.2.7 D7 – Déchets électroniques

La catégorie D7 regroupe des déchets électroniques non spécifiés par ailleurs. Au total, les déchets stockés sous cette catégorie répondent à six codes EWC différents. Ces codes EWC,

hormis le code 16 06 05, sont également présents dans d'autres catégories. Ce sont essentiellement des déchets contenant du béryllium. Certains CAP (code EWC : 060403*) attestent la présence d'arsenic dans les déchets en question.

Ici aussi, il est quasiment impossible d'établir quels autres contaminants, en plus des métaux lourds et des cyanures, pourraient être contenus dans ces déchets. Le béryllium ne saurait être détecté à l'aide de la spectrométrie SFX, et n'a donc pas été déterminé au titre des analyses de contrôle réalisées auprès de STOCAMINE. Leur tonnage indiqué, soit < 140 t, est très faible, soit moins de 0,5 % des quantités de déchets stockées, si bien que l'impact sur la situation globale sera plutôt faible, malgré une information éventuellement déficitaire.

Des analyses supplémentaires concernant l'arsenic et le béryllium permettraient d'améliorer sensiblement la situation des données relative à ces déchets.

5.2.8 C8 - Déchets de galvanisation

Cette catégorie C8 comprend des déchets répondant à six codes EWC différents. Il s'agit essentiellement de boues et de gâteaux de filtration provenant de l'épuration d'eaux usées d'installations de galvanisation et d'installations de traitement physico-chimique de déchets. Ces déchets sont produits au cours de la déshydratation mécanique de suspensions contenant des MES solides et contiennent typiquement de l'eau liée physiquement. Dans certains cas, on peut s'attendre également à des boues et des gâteaux de filtration séchés.

Ce type de déchets est majoritairement contaminé par des composés de métaux lourds, souvent présents sous la forme d'hydroxydes et de phosphates. Dans ces déchets, les amminocomplexes et les cyanocomplexes ne jouent aucun rôle ou seulement un rôle très mineur.

Les autres déchets de galvanisation, issus p. ex. du démantèlement d'installations ou d'accumulations de sels, peuvent présenter des résidus de substances organiques, dont éventuellement des complexes de métaux lourds solubles. L'expérience montre également que certains déchets contiennent des résidus de solvants et des fractions d'hydrocarbures (graisses). Ces substances peuvent s'infiltrer dans les déchets p. ex. suite au dégraissage de surfaces métalliques.

Les fractions organiques susceptibles d'être présentes dans ces déchets n'ont pas d'impact déterminant sur la composition chimique de la solution résultant du contact de la saumure s'infiltrant dans le site de stockage avec les déchets.

Les analyses chimiques supplémentaires préconisées pour cette catégorie de déchets permettraient une estimation plus précise du tonnage de métaux lourds stockés.

5.2.9 E9 - Refiom

Cette catégorie représente environ la moitié du tonnage des déchets stockés. L'impact de ces déchets sur la situation dans la zone de stockage est par conséquent significatif. Elle représente probablement des déchets quasi uniquement pulvérulents, issus de l'épuration des fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères. De plus, les déchets stockés sous la catégorie E9 comprennent également des déchets de fonderie, des poussières issues de la fabrication du verre, des produits chimiques inorganiques mis au rebut et des matériaux absorbants et filtrants.

Du fait de l'importance du traitement thermique des déchets en Europe Centrale et de l'élimination de grandes quantités de poussières de filtration d'incinérateurs d'ordures ménagères dans des mines de sel allemandes (valorisation des vides miniers par le stockage de déchets, mais aussi remblayage de mines), les sociétés K-UTECH et Dr. Marx GmbH material testing and consulting disposent d'informations très exhaustives quant à la composition et à la chimie de ces déchets. Par rapport au tonnage total, les gâteaux de filtration issus de ce type d'installations d'épuration de fumées ne devraient pas jouer de rôle majeur. Aussi, ils ne seront pas pris en compte dans la caractérisation détaillée des Refiom qui suit.

Les déchets de type poussières de filtration d'incinération des ordures ménagères sont des matières minérales, inorganiques, présentant de fortes teneurs en sels (chlorures ou sulfates alcalins et alcalino-terreux) et des teneurs significatives en métaux lourds. Ils présentent une réaction fortement basique, essentiellement de par leur forte teneur en CaO ou Ca(OH)_2 , comprise en moyenne entre 10 et 20 % (pourcentage massique). Leur éluat aqueux présente typiquement des valeurs pH de 11,5 ou plus.

En tenant compte de la période d'exploitation du site de stockage de déchets STOCAMINE, on peut penser que les déchets d'incinération d'ordures ménagères sont essentiellement composés de cendres volantes et de sels de réaction, sur la base de composés de calcium. Les sels de réaction des installations possédant une unité d'épuration des fumées sur la base de carbonate de sodium ne devraient jouer aucun rôle, ou alors un rôle très mineur en considérant la période d'exploitation de STOCAMINE, car cette technologie a connu un essor véritable seulement au cours des 5 à 10 dernières années. Les chlorures, carbonates et sulfates de sodium contenus dans ces déchets ne seront donc pas pris en compte dans le récapitulatif des sels solubles contenus dans les déchets d'incinération d'ordures ménagères (Refiom) stockés à STOCAMINE.

Or pour prévoir les éventuelles réactions avec la saumure s'infiltrant depuis les vieux travaux de la mine, ce sont essentiellement les fractions de sel hydrosolubles de ces déchets qui nous intéressent. A l'aide d'une base de données disponible auprès de K-UTECH, intégrant un grand

nombre de déchets d'épuration de fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères en Europe, nous sommes en mesure d'indiquer les teneurs moyennes en chlorures alcalins et alcalino-terreux solubles dans des fluides aqueux :

Tableau 4 Teneur en sel des déchets d'incinération d'ordures ménagères

Composé	Teneur moyenne dans les déchets [%]	Tonnage stocké [t]
NaCl	7	1 447
KCl	7	1 447
CaCl ₂	15	3 100

L'impact de ces chlorures alcalins et alcalino-terreux solubles sur la possible évolution de la composition chimique de la solution s'infiltrant dans la zone de stockage sera discuté à la section 6.2.

Les teneurs en métaux lourds ont été mesurées par analyse SFX avec screening d'éléments. Afin de réduire les incertitudes pesant sur les données SFX et les teneurs de métaux lourds contenus dans les déchets en question, des analyses quantitatives supplémentaires ont été recommandées pour les métaux lourds ayant un impact sur le processus de minéralisation.

L'aluminium constitue un autre élément chimique important. Celui-ci peut être présent en grande quantité dans les déchets, sous forme de composés non critiques, comme les aluminates, ou d'oxydes d'aluminium ou alumines, Al₂O₃. L'expérience a montré que les poussières d'incinération d'ordures ménagères contiennent également de l'aluminium métallique, dans une proportion moyenne de 0,4 %. L'aluminium métallique a un impact sur la formation potentielle d'hydrogène lors de l'infiltration de la solution dans la zone de stockage. Cette problématique est présentée et discutée en détail à la section 8.2.

Au cours de l'incinération d'ordures ménagères, il se forme des dioxines et des furanes (PCDD/F) dans les fumées de combustion. Ces substances s'accumulent sur la surface des particules pulvérulentes solides et sont séparées du flux de fumées de combustion en même temps que les sels de réaction (19 01 07*), les poussières de filtration (19 01 13*) et les cendres sous chaudière (19 01 15*). Certains incinérateurs utilisent en plus du coke de lignite pour éliminer les PCDD/F des fumées. Ces déchets sont typiquement éliminés sous le code de déchets EWC 19 01 10*.

Pour les déchets stockés dans le site de stockage de STOCAMINE issus de l'incinération d'ordures ménagères, nous ne disposons pas d'informations détaillées concernant les analyses du paramètre PCDD/F. Le tonnage total de PCDD/ F, estimé par la société BMG sur la base d'une teneur moyenne de 20 ppb, exprimée en équivalents toxiques (I-TEQ) de 2,3,7,8-

tétrachlorodibenzodioxine, est inférieur à 400 kg [1, 2]. Au vu de cette appréciation et de la très faible solubilité de ces substances, l'INERIS ne tient pas compte des PCDD/F dans ses calculs du terme source.

Selon l'expérience de K-UTECH et de Dr. H. Marx GmbH material testing and consulting, les teneurs typiques de ce type de déchets en PCDD/F varient entre 500 et 15 000 ng/kg (exprimés en équivalents toxiques). Sur la base de ces données empiriques, on obtient, pour un tonnage de REFION d'env. 20 000 t, une quantité calculée estimative de dioxines et de furanes polychlorés PCDD/F pouvant aller jusqu'à 300 g (exprimé en équivalents toxiques TEQ). Sachant qu'il faut appliquer des coefficients de conversion pour la détermination des quantités équivalentes toxiques des différents types de PCDD/F, le tonnage indiqué, < 400 kg pour le paramètre PCDD/F, est jugé réaliste.

Les composés PCDD/F sont des composés hautement toxiques. En revanche, ils ne sont presque pas solubles dans l'eau. L'expérience a montré que les teneurs en PCDD/F (quantités équivalentes toxiques PCDD) contenues dans les solutions aqueuses issues d'installations de traitement de déchets sont de l'ordre du picogramme par litre (pg/l). Conformément à ces données empiriques, nous pouvons confirmer les estimations de BMG ENGINEERING AG, de l'ordre de 308 pg/l. [1]

Ainsi, les PCDD/F, n'étant pas des substances dangereuses solubles, ne sauraient pénétrer en quantité significative, ni dans l'aquifère, ni dans la biosphère, même en cas d'expulsion de fluide hors du site minier. Aussi, il ne nous paraît pas nécessaire de réaliser des analyses supplémentaires concernant le paramètre PCDD/F.

En vue d'améliorer la situation des données analytiques, nous avons déjà recommandé la réalisation de nouvelles analyses à l'aide de méthodes éprouvées sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE.

Par ailleurs, la teneur des déchets en aluminium métallique est déterminante au regard du dégagement d'hydrogène au contact des déchets avec la saumure. Comme STOCAMINE ne dispose d'aucune information à ce sujet, il conviendrait de procéder à des mesures sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons, par exemple en déterminant le pouvoir de dégagement d'hydrogène au contact d'une solution de soude caustique.

5.2.10 B10 – Produits phytosanitaires

Cette catégorie regroupe essentiellement des produits phytosanitaires inorganiques. Le tonnage stocké de ces produits est de 118 tonnes. A partir des CAP et des indications fournies par les

producteurs de déchet dans les déclarations, on peut relever ce qui suit concernant les déchets stockés :

- le tonnage enregistré au titre des CAP 804 et CAP 990609 s'élève à 5,5 tonnes de déchets. Il s'agit de pesticides à base d'arsenic. Ces pesticides se composent de 50 à 60 % en poids d'un excipient inerte et d'un mélange de substances actives arséniées (arsénites de calcium, de cuivre, de plomb et de sodium). La quantité totale de substances actives est d'env. 2,25 tonnes.
- Le CAP 010221 justifie du stockage de 113 tonnes de l'ancien produit phytosanitaire Pyral, devenu inutilisable en raison d'un changement de la législation, et qui a donc dû être éliminé. Le Pyral se compose de 20 à 30 % d'As₂O₃, de 15 à 31 % de ZIRAME, de 16 % de Soprophor (un tensio-actif), et de 8 % d'agent anti-moussant.

En conclusion, les déchets de la catégorie de stockage B10 regroupent principalement des produits phytosanitaires arséniés inorganiques.

Toutefois, parmi les agents organiques, la quantité de Zirame (substance phytosanitaire organique), initialement stockée représente, d'après la fiche d'identification des déchets, entre 17 à 35 tonnes (Zirame). Les déchets ont été neutralisés à la chaux avant transfert sur le site de Stocamine.

L'équipe d'experts a proposé de déterminer pour la catégorie de déchets B10 les paramètres arsenic, zinc, COT et perte par calcination, à partir des échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE/MDPA.

5.2.11 D12 - Déchets de laboratoire

Cette catégorie comprend 222 tonnes de déchets répondant à deux codes EWC différents. Cela correspond à env. 0,5 % de la masse totale de déchets stockés. Il s'agit de produits chimiques de laboratoire, appelés résidus de réaction et de distillation.

Un total de cinq CAP a été établi pour cette catégorie. Le rapport de BMG évalue des déchets répondant à trois de ces CAP. [1]

- Les certificats CAP 00325 et CAP 010606 regroupent des produits chimiques inorganiques, notamment des métaux lourds. En vue d'améliorer la stabilité des déchets, les vides persistant à l'intérieur des colis après le remplissage du contenant avec les produits chimiques ont été manifestement comblés de mortier à base de chaux, additionné d'un absorbant à base de vermiculite. La quantité totale de ces déchets s'élève à 66 tonnes.

- Le CAP 020218 regroupe une résine époxyde ou ses composantes pour un tonnage total de 10 tonnes.

Le rapport de BMG ne comporte aucune information relative aux certificats CAP 990211 et CAP 121. Selon les indications de l'INERIS, les déchets stockés sous ces CAP sont des résidus de réaction et de distillation. A ce titre, il s'agit typiquement de sels inorganiques (p. ex. sous forme de chlorures ou de fluorures alcalins), susceptibles de contenir des résidus de substances organiques de la synthèse organique. Le tonnage stocké de ces déchets est de 146 tonnes.

La catégorie de stockage D12 comprend essentiellement des produits chimiques de laboratoire inorganiques. Il n'y a pas lieu de s'attendre à de grandes quantités de substances organiques hydrosolubles.

L'équipe d'experts a en outre intégré au programme d'analyse des analyses quantitatives complémentaires pour certains métaux lourds, à réaliser sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons, afin de vérifier les données existantes.

5.2.12 E13 - Déchets contenant de l'amiante

Le principal contaminant de cette catégorie de déchets est l'amiante. Celle-ci peut se présenter sous forme d'amiante faiblement ou fortement liée. Selon le rapport de BMG, les déchets stockés ne comportent que des composants non dangereux, à l'exception des fibres d'amiante.

Par principe, on peut également trouver des contaminations par des métaux lourds, ainsi que par diverses substances organiques de type PCB, HAP ou par des résidus de colles inflammables. La présence de fractions importantes de substances organiques ou inorganiques facilement solubles est plutôt improbable.

Le potentiel de substances dangereuses contenues dans les déchets regroupés sous la catégorie B13 est estimé comme étant faible. Des analyses chimiques supplémentaires ne sont pas jugées utiles.

5.3 Conclusions

A la section 5, nous avons complété les données disponibles auprès de MDPA et retraitées par l'INERIS quant aux déchets stockés dans le site de STOCAMINE, en indiquant pour les substances en phase solide intéressant notre étude une estimation des teneurs basée sur notre expérience empirique. Cela concerne essentiellement les sels inorganiques solubles. Au vu de la

grande variété de substances dangereuses organiques potentiellement présentes, une estimation de la nature et de la quantité de polluants organiques potentiels n'est pas possible.

Ces explications complémentaires montrent que les déchets stockés dans le site pourraient contenir d'autres substances, excédant le cadre des paramètres déclarés par les producteurs de déchets et/ou analysés par STOCAMINE dans le cadre du contrôle de réception des déchets. Ces substances supplémentaires peuvent avoir un impact sur la description des réactions chimiques, mais notamment sur l'estimation quantitative des substances mobilisables contenues dans ces déchets. Cela concerne essentiellement les nitrates et les nitrites solubles, ainsi que les chlorures alcalins et alcalino-terreux.

Autre aspect très significatif : le potentiel élevé de composants à réaction basique, sous forme de CaO et Ca(OH)₂, d'un tonnage estimé compris entre 2 000 et 4 000 tonnes (cela correspond à une fraction comprise entre 10 et 20 % de la quantité de déchets stockés), pour l'évaluation des réactions chimiques possibles au moment de l'infiltration de la solution dans le site de stockage. Cela vaut également pour la grande quantité de sulfates de calcium présente, au regard de la précipitation de sulfates difficilement solubles.

Les poussières d'incinération des ordures ménagères contiennent de l'aluminium sous forme de particules métalliques ultra fines, susceptibles de réagir au contact de la solution en dégageant de l'hydrogène.

La possibilité de dégagement de gaz inflammables et toxiques existe également pour les déchets de fonderie d'aluminium.

Les résultats des analyses à réception des déchets réalisés par STOCAMINE au moyen de la spectrométrie SFX ne permettent pas une quantification fiable des substances dangereuses inorganiques. Les analyses réalisées par la société Dr. H. Marx GmbH material testing and consulting sur les déchets à transférer depuis le site de STOCAMINE vers le site de stockage souterrain de déchets de Sondershausen selon des procédés reconnus (digestion à l'eau régale, mesures au moyen de la spectrométrie par torche à plasma (ICP en anglais), ou la spectrométrie d'absorption atomique (SAA, ou en anglais, AAS)) démontrent essentiellement pour les déchets fortement arséniés des teneurs en mercure nettement moindres que celles consignées dans la base de données de MDPA. En raison des incertitudes soulevées par cette constatation, l'équipe d'experts a recommandé des analyses supplémentaires de certains paramètres choisis sur les échantillons encore disponibles de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE. Le Tableau 5 ci-après récapitule les principaux paramètres analysés au cours du programme proposé par la tierce expertise.

Tableau 5 Programme d'analyses

Catégories	paramètres	
A1 -Sels de trempé	<i>cyanures libres, métaux lourds (pack 12 métaux),</i>	<i>cyanates, nitrates, nitrites, ammonium</i>
A2 -Sels de trempé non cyanurés	<i>métaux lourds (pack 12 métaux), Cr VI</i>	<i>nitrates, nitrites, ammonium</i>
B10-Produits phytosanitaires non organiques	<i>As, Zn, TOC, perte au feu dans l'éluat: As</i>	
B3 -Déchets arseniés	<i>métaux lourds (pack 12 métaux), bore, dans l'éluat: As et B</i>	
B5 -Déchets mercuriels	<i>métaux lourds (pack 12 métaux) (+ lithium sur 1 CAP)</i>	
B6 -Terres polluées et résidus souillés par des métaux lourds	<i>métaux lourds (pack 12 métaux) + pour quelques CAP (cf. tableau BMG) : PCB, HAP / BTEX / HCT</i>	
C4 -Déchets chromiques	<i>métaux lourds (pack 12 métaux), Cr VI</i>	
C8 -Déchets de galvanisation	<i>métaux lourds (pack 12 métaux)</i>	
D12-Déchets de laboratoire	<i>métaux lourds (pack 12 métaux)</i>	
D7 -Résidus de l'industrie	<i>Be, As, dans l'éluat: As</i>	
E13-Déchets amiantés		
E9 -Residus d'incinération	<i>métaux lourds (pack 12 métaux)</i>	<i>dégagement gazeux</i>

En vue d'un nouveau calcul estimatif de la mobilisation des substances dangereuses, l'analyse de certains paramètres chimiques supplémentaires est apparue utile. Cela s'est appliqué notamment aux substances susceptibles d'avoir un impact déterminant sur la minéralisation de la saumure, et sur la formation de complexes de métaux lourds solubles après l'infiltration de la saumure et son entrée en contact avec les déchets. Les paramètres concernés sont notamment les nitrites, les nitrates et l'ammonium/ammoniac. Comme nous ne disposons actuellement pas de données disponibles pour ces paramètres, nous allons nous appuyer sur des hypothèses issues de notre expérience.

Des mesures par échantillonnage du potentiel de dégagement d'hydrogène sur des échantillons de REFION permettraient de valider les hypothèses énoncées dans le présent rapport.

NB : sur la base des observations présentées dans cette section du rapport, de nouvelles analyses ont été réalisées et une réévaluation des quantités de substances dangereuses présentes dans le stockage. Cette réévaluation fait l'objet d'un rapport spécifique.

6 Considérations sur la solubilité des composants de déchets

6.1 Remarques préliminaires

Comme nous l'avons déjà évoqué à la section 3.1, les substances dangereuses contenues dans les déchets pourraient se dissoudre dans l'eau ou dans des solutions aqueuses, puis, après avoir saturé tout l'espace interstitiel de la zone de stockage, elles pourraient être expulsées hors de cette zone, à mesure que la convergence progresse. A ce titre, il est indispensable de considérer l'accumulation des substances dangereuses dans une solution aqueuse.

Voici les éléments ou substances à prendre en compte comme substances dangereuses potentielles au vu des données disponibles sur les déchets stockés :

- Métaux lourds et composés de ces derniers
- Cyanures
- Substances organiques (p. ex. produits phytosanitaires)

Pour apprécier la solubilité des métaux lourds et de leurs composés, le caractère chimique de la solution, ou du milieu géochimique, est d'une importance primordiale. Le milieu géochimique est déterminé dans notre cas essentiellement par la concentration de sels inorganiques dissous, par la présence d'agents complexants (p. ex. cyanures, chlorures, ammoniac) et par la concentration d'ions d'hydroxyde. Outre les substances dangereuses proprement dites, nous fournirons dans la section 6.2 ci-après un estimatif de l'évolution chimique de la saumure infiltrée depuis la mine, saturée en NaCl et KCl, après le contact avec les déchets subsistant dans l'ancien site de stockage souterrain de déchets.

Au total, le tonnage estimé de produits phytosanitaires organiques stocké serait donc plutôt faible. Les seules informations concrètes se rapportent au Zirame (composant du Pylal), avec 17 à 35 tonnes qui ont été stockées dans des fûts après neutralisation à la chaux.

6.2 Sels inorganiques

Après avoir traversé les ouvrages de fermeture (barrages) et des remblais, la saumure infiltrée depuis la mine, à réaction basique jusqu'à fortement basique, entre en contact avec les déchets. Actuellement, il n'est pas possible de prévoir la localisation du premier contact, ni la propagation de la solution dans la zone de stockage. Aussi, il faut travailler avec des hypothèses simplifiées.

En raison de leur forte solubilité, les sels les plus facilement solubles contenus dans les déchets seront intégralement absorbés par la solution, expulsant les sels dissous dans cette dernière

(NaCl, KCl) jusqu'à l'établissement d'un d'équilibre. La dissolution de sels solides entraînera par principe dans un premier temps l'augmentation du volume interstitiel, capable d'absorber la solution. En revanche, en cristallisant, les sels NaCl et KCl rempliront en partie cet espace interstitiel nouvellement créé. De plus, les poussières d'incinération des ordures ménagères sont capables de lier chimiquement une partie de l'eau infiltrée ; l'augmentation de volume des phases solides additionnées d'eau qui en résulte réduit à son tour le volume interstitiel. Au total, nous estimons que les réactions de dissolution, de cristallisation et d'hydratation se dérouleront sans incidence significative sur le volume interstitiel total.

Parmi les sels facilement solubles contenus dans les déchets, on s'intéressera notamment aux nitrates et aux nitrites contenus dans les sels de trempe, et aux chlorures de calcium contenus dans les REFION, du fait du tonnage important de ces substances, et de leur forte solubilité. En tenant compte des teneurs en nitrites, en nitrates et en chlorure de calcium, calculées à la section 5 sur la base des données empiriques dont nous disposons, on retrouvera dans la zone de stockage les quantités suivantes de sels très facilement solubles, susceptibles d'être dissous par la saumure saturée en NaCl et en KCl :

- Nitrate de sodium : ≤ 900 t
- Nitrite de sodium : ≤ 823 t
- Chlorure de calcium : ~ 3.100 t

Ce potentiel de sels facilement solubles entraînera une modification significative de la composition chimique du fluide interstitiel par rapport à la composition de la saumure infiltrée à l'origine depuis la mine. Les nitrites et les nitrates de sodium et les chlorures de calcium seront absorbés par la solution et en expulseront les chlorures alcalins dans une proportion équivalente.

En raison du degré de minéralisation croissant que ce processus entraîne, la densité de la solution, estimée au départ à $1,25 \text{ g/cm}^3$, augmentera, pour atteindre $1,4$ à $1,5 \text{ g/cm}^3$, pour un volume de vides miniers résiduels (porosité résiduelle) d'env. $7\,000 \text{ m}^3$. Pour le scénario tablant sur un volume de vides miniers de $70\,000 \text{ m}^3$, et à potentiel égal en sels solubles contenu dans les déchets, l'augmentation de la densité de la saumure sera moindre.

6.3 Valeur de pH

La saumure s'infiltrant depuis la mine dans la zone de stockage présentera déjà une valeur de pH basique, du fait de la circulation à travers les barrages et les remblais. La zone de stockage contient à son tour des éléments basiques. Outre de petites quantités d'hydroxydes alcalins (NaOH, KOH) présentes dans les sels de trempe, on s'intéressera essentiellement aux fractions

de chaux vive (anhydre) et de chaux éteinte (CaO , Ca(OH)_2) dans les déchets d'incinération des ordures ménagères. Leur tonnage total estimé est compris entre 2 000 et 4 000 t. Les ions d'hydroxyde véhiculés par les composés NaOH et KOH sont transformés par réaction avec le CaCl_2 , également dissous, en Ca(OH)_2 difficilement soluble. La valeur pH du fluide interstitiel se formant dans la zone de stockage sera ainsi quasi exclusivement déterminée par la solubilité du Ca(OH)_2 , fonction de la composition chimique concrète de la solution. La présence de déchets isolés susceptibles d'avoir une réaction acide n'aura aucune incidence sur le pH du fluide interstitiel de la zone de stockage du fait de la prédominance de la chaux éteinte (Ca(OH)_2). Les différences localement présentes dans la composition chimique et dans la valeur pH du fluide interstitiel finiront par s'équilibrer au cours de la durée considérée.

Pour le fluide interstitiel susceptible de se former dans la zone de stockage après l'infiltration de la solution, on peut prévoir un pH compris entre 11,5 et 12,5 au maximum, pour les volumes de solution respectifs de 7 000 et de 70 000 m^3 . Du fait de sa faible solubilité, la quantité estimée de CaO/Ca(OH)_2 , comprise entre 2 000 et 4 000 tonnes, ne se dissoudra pas complètement, quelle que soit l'option de volume de saumure, si bien que la saumure sera saturée en Ca(OH)_2 . Pour le volume de 7 000 m^3 , cette hypothèse recoupe assez largement les hypothèses de l'INERIS. [25]

6.4 Cyanures

Les cyanures contenus dans les sels de trempe et autres déchets regroupés sous la catégorie A1 sont quasiment tous présents sous forme de cyanures alcalins très facilement solubles dans des fluides aqueux. Nous n'avons pas connaissance d'autres sources de cyanures significatives, mais en même temps, on ne saurait en exclure la présence avec certitude.

Les tonnages de cyanures facilement libérables estimés par l'INERIS (4 à 5 tonnes) à partir de la base de données et d'analyses sur plusieurs lots de déchets, apparaissent relativement faibles (teneur en cyanures des déchets stockés de 0,2 % en moyenne). Compte tenu du rôle prépondérant des cyanures dans la géochimie du terme source, la réalisation d'analyses sur ce paramètre apparaît nécessaire (en complément des analyses déjà réalisées par l'INERIS), et a été inclus dans le programme proposé par le tiers-expert.

6.5 Métaux lourds

La solubilité des métaux lourds dans le fluide interstitiel est fonction du type de liaison présent, et du caractère dudit fluide interstitiel. Conformément aux considérations évoquées dans les sections

6.2 et 6.3, le fluide interstitiel évoluera progressivement vers une solution de CaCl_2 , puis de NaNO_2 , et enfin de NaNO_3 , d'une valeur pH comprise entre 11,5 et 12,5.

Les métaux lourds peuvent être présents dans les différents déchets sous forme de liaisons tout à fait variables, qui présentent des degrés de solubilité très variables selon qu'il s'agit d'eau ou de solutions aqueuses fortement minéralisées et à réaction fortement basique.

Pour les déchets arséniés et mercuriels déjà déstockés du site de STOCAMINE et restockés dans le site de stockage souterrain de déchets de GSES à Sondershausen (en Allemagne, Land de Thuringe) et ceux dont le déstockage est actuellement en cours de préparation, la société Dr. Marx GmbH material testing and consulting a réalisé des analyses chimiques exhaustives sur les échantillons fournis par MDPA, issus de la bibliothèque d'échantillons. De son côté, K-UTEC a établi un rapport d'expertise statuant sur la convenance de ces déchets en vue de leur élimination (stockage ultime) dans le site de stockage souterrain de déchets de GSES.

Au vu du résultat de ces analyses et de l'évaluation de l'ensemble des données disponibles auprès de MDPA, on peut supposer que les déchets analysés contiennent essentiellement du mercure métallique et des composés inorganiques (p. ex. des oxydes, des sulfures et des chlorures) de mercure. La solubilité de ces composés dans des solutions aqueuses peut être très variable.

Pour l'arsenic, on suppose une prédominance de trioxyde de diarsenic (As_2O_3). Cette substance présente souvent de très fortes concentrations dans les déchets de l'industrie verrière. Le trioxyde de diarsenic est soluble dans l'eau.

Quant aux déchets contenant du chrome, la prudence impose de considérer toute la quantité de chrome présente comme chrome hexavalent (Cr(VI)), sous forme de chromates. Les dichromates présents à l'origine seront transformés en chromates dans le milieu basique, et subsisteront dans la solution.

Conformément aux analyses de contrôle réalisées par STOCAMINE, les métaux lourds contenus dans les REFION sont principalement de l'antimoine, du plomb et du cadmium. Des examens scientifiques réalisés sur des poussières de filtration et des sels de réaction démontrent que le plomb et le cadmium sont présents dans le même type de déchets sous forme de mélange de composés variés. On note une prédominance de chlorures et d'oxydes. Le plomb peut se présenter p. ex. sous forme de sulfate de plomb. [10]

La solubilité du plomb et du cadmium présents dans les déchets d'incinération des ordures ménagères est fortement tributaire du pH de la solution. Tandis que la solubilité du cadmium baisse à mesure que le pH diminue, celle du plomb atteint son minimum à une valeur pH comprise entre 9 et 11 environ, et s'accroît à mesure que le pH augmente.

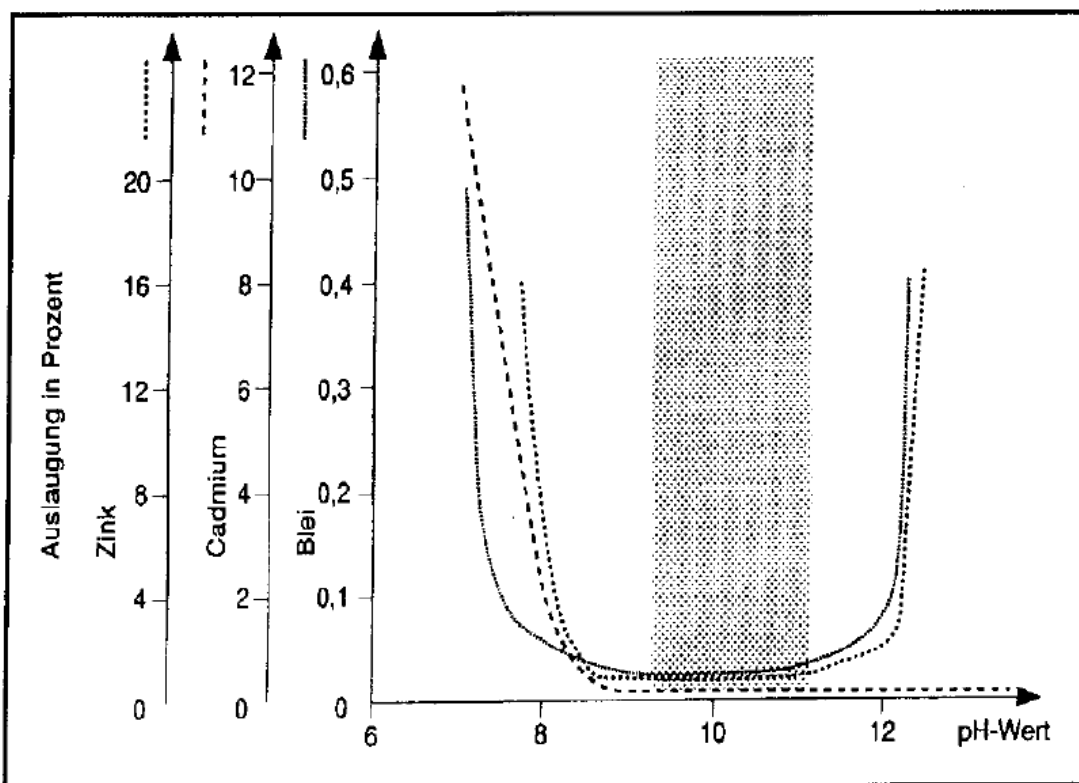


Figure 1. Solubilité du plomb (=blei sur la figure), du cadmium et du zinc en fonction du pH [26]

L'expérience de K-Utec et de Dr Marx GmbH material testing and consulting relative à ce type d'analyses chimiques montrent que la partie éluable du plomb contenu dans les REFION peut aller jusqu'à 20% en raison d'un pH basique élevé et d'une forte concentration en chlorure dans l'éluat aqueux. Les concentrations en plomb dans l'éluat peuvent par conséquent atteindre jusqu'à 100 mg/L.

Dans le cadre d'un programme de recherche sur des déchets typiques de stockage souterrain, GRS (Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit) arrive à un maximum de 15% de part soluble du plomb dans l'éluat aqueux. La concentration maximale en plomb dans l'éluat atteinte dans ce programme de recherche est de 46 mg/l. [30]

En raison des valeurs de pH élevés (fortement basiques) et des fortes concentrations en chlorures, il se forme des complexes hydroxydes, chlorés et hydroxo-chloré solubles qui accroissent la solubilité du plomb. [6 , 7 , 8, 17]

En ce qui concerne les formes de liaison de l'antimoine, nous n'avons trouvé aucune publication. Pour l'évaluation de déchets du point de vue de la législation sur les substances dangereuses, dans le cadre de contrôles de convenance de déchets destinés au stockage dans des sites de stockage souterrains de déchets et au remblayage de mines, on suppose que l'antimoine est

présent sous forme de trioxyde de diantimoine (Sb_2O_3). Dans l'éluat aqueux de cendres d'incinération d'ordures ménagères, on trouve typiquement moins de 10 % de l'antimoine présent.

6.6 Substances organiques

A priori, la présence de produits phytosanitaires implique la présence de substances dangereuses hydrosolubles. Selon les informations disponibles, évoquées à la section 5.2.10, le ZIRAME a été nommément déclaré comme composant des produits phytosanitaires. L'effet sur cette substance de la neutralisation à la chaux réalisée lors du conditionnement dans des fûts doit toutefois être précisé par un complément d'étude.

D'autres substances organiques possibles, comme p. ex. les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ou les substances PCB et PCDD/F, dont des traces pourraient être présentes dans les déchets, sont faiblement solubles dans l'eau et n'ont qu'une importance mineure pour une émission éventuelle de substances dangereuses depuis l'ancien site de stockage souterrain de déchets STOCAMINE.

6.7 Réactions entre les composants de déchets dissous

Théoriquement, une multitude de composants de déchets peut être dissoute en cas d'arrivée de solution dans la zone de stockage. En même temps, il faut tenir compte des réactions des composants de déchets dissous entre eux, et avec des substances difficilement solubles.

La 43Figure 2 ci-après montre un modèle simplifié de l'arrivée de solutions dans la zone de stockage de STOCAMINE selon le scénario B, c'est-à-dire après la réalisation de barrages et de mesures de remblayage de grande envergure.

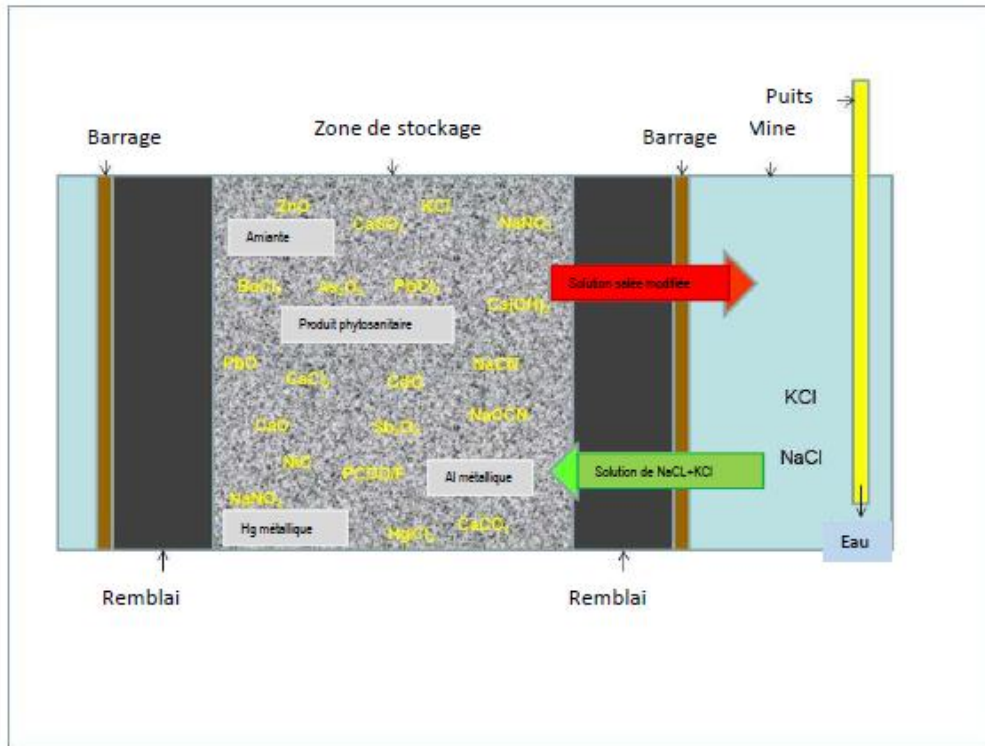


Figure 2. Modèle illustrant les interactions entre les déchets et la solution infiltrée

En raison des interactions entre la solution salée (NaCl, KCl) s'infiltrant dans la zone de stockage et les déchets, une multitude de réactions chimiques peut se déclencher, qui finira par modifier la composition chimique de cette solution.

En raison de la situation complexe et en partie incomplète des données disponibles, il faudra tenir compte des réactions chimiques ci-après pour estimer et calculer la composition chimique de la solution résultant in fine de ces différents processus :

- Les ions issus de la dissolution de chlorure de baryum, et éventuellement aussi de la dissolution d'oxyde de baryum, réagissent avec les sulfates alcalins et alcalino-terreux, pour former des sulfates de baryum difficilement solubles.
- Les nitrates et les nitrites se dissolvent complètement.
- Les chlorures de calcium contenus dans les déchets d'incinération d'ordures ménagères se dissolvent complètement, jusqu'à saturation de la solution ; cependant, en présence d'un faible volume de solution, les chlorures pourront lier l'eau, p. ex. sous forme de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou de chlorure de calcium hydraté basique.
- Les concentrations en ions de sulfate, de carbonate et d'hydroxyde sont fonction de la solubilité des composés CaSO_4 , CaCO_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- Les fluorures solubles sont transformés en fluorures de calcium en raison de la forte teneur en calcium des déchets.
- Une partie du plomb sera absorbée par la solution sous forme de complexes hydroxochlorés. Ces complexes sont très stables dans des solutions à forte concentration de chlorures et présentant un pH élevé.
- Les cyanures dissous peuvent former des cyanures de mercure ou des complexes cyanurés en présence de mercure ; ce sont des complexes facilement solubles (p ex. $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$). En présence d'un excédent de cyanures facilement solubles, la formation de cyanures de métaux lourds solubles ou d'autres complexes solubles supplémentaires est possible. En revanche, les cyanures facilement libérables peuvent également être liés, en présence de fer, p. ex. contenu dans les déchets ou dans les conditionnements (fûts en tôle d'acier), sous forme de complexes cyanoferrates, si bien qu'ils ne soient pas disponibles pour former du cyanure de mercure ou du cyanure de métaux lourds ou d'autres complexes à base de métaux lourds.
- En l'absence de cyanures dissous, le mercure peut également former des complexes à base de chlorures dans des solutions concentrées de $\text{NaCl}/\text{KCl}/\text{CaCl}_2$.
- Les métaux lourds, tels que le cadmium, le cobalt, le cuivre et le nickel sont faiblement solubles en présence de faibles valeurs de pH. En présence d'ammoniac et/ou de cyanures, des complexes hautement solubles peuvent se former.
- Le chrome hexavalent $\text{Cr}(\text{VI})$ sera complètement absorbé par la solution, sous forme de chromates.
- En présence d'ions de calcium, de baryum ou de fer, l'arsenic de degré d'oxydation +3 ($\text{As}(\text{III})$) ou +5 ($\text{As}(\text{V})$) forme de l'arsénite ou de l'arséniate avec ces éléments, qui sont des composés difficilement solubles dans l'eau.

Les exemples mentionnés ne constituent que les principales possibilités de réactions chimiques à prendre en compte dans l'estimation de la composition possible de la solution susceptible de se former dans la zone de stockage. Ils ne tiennent compte ni du détail des équilibres susceptibles de s'établir dans la solution, ni des aspects cinétiques. Malgré tout, ils permettent d'avancer un premier estimatif quant aux substances dangereuses susceptibles d'enrichir le fluide à de fortes concentrations, et quant aux substances dangereuses susceptibles d'interagir avec d'autres composants, et de se précipiter sous forme de composés difficilement solubles.

6.8 Conclusions

Dans les conditions du scénario B (cf. section 3.3), la dissolution de sels facilement solubles contenus dans les déchets modifiera progressivement la composition chimique de la saumure s'infiltrant depuis la mine dans la zone de stockage. Celle-ci s'enrichira notamment en nitrites et en nitrates de sodium et en chlorures de calcium. Une sursaturation s'installe, et des chlorures de sodium et de potassium commenceront à cristalliser. Dans l'hypothèse d'une porosité résiduelle de 7 000 m³ dans la zone de stockage, la densité de la solution augmentera du fait d'une salinité accrue, pour atteindre entre 1,4 et 1,5 g/l. Cette augmentation de la densité devrait être moindre dans l'hypothèse d'une porosité résiduelle / d'un volume de solution de 70 000 m³. La valeur pH sera fonction de la solubilité de l'hydroxyde de calcium. Pour les deux hypothèses de volume de solution (7 000 m³ et 70 000 m³), on peut s'attendre à un pH respectif de 11,5 jusqu'à 12,5 au maximum.

Suite à la précipitation de sulfates de baryum et de fluorures de calcium difficilement solubles, un faible enrichissement de la solution en ions de baryum et de fluorure est à attendre.

Du fait de leur forte solubilité, on tablera dans un premier temps sur une dissolution complète des cyanures (facilement libérables) et des composés de chrome hexavalent (Cr(VI)).

La quantification de la mobilisation des métaux lourds par la formation de cyanures solubles dépend de la quantité de cyanures libres présente dans le stockage. Les incertitudes sur ce paramètre doivent donc être prises en compte. En présence d'ions de cyanure, des cyanures de métaux lourds solubles peuvent se former, comme p. ex. du cyanure de mercure ou des ions complexes (Hg(CN)₄²⁻).

En raison de la forte incidence du fer sur la mobilisation des cyanures, et conséquemment, sur la mobilisation du mercure, il convient de vérifier la possibilité de la formation de complexes cyanoferrates, et d'intégrer cette possibilité dans les considérations sur l'évolution de la solution dans la zone de stockage.

Même en cas d'épuisement des cyanures susceptibles de réagir avec le mercure, on ne saurait exclure la formation de complexes chlorés dans des solutions concentrées de chlorures alcalins ou alcalino-terreux, qu'il faudrait alors considérer.

Les produits phytosanitaires (déchets de la catégorie de stockage B10) regroupent principalement des produits phytosanitaires arséniés inorganiques. D'après les fiches d'identification des déchets, on trouve toutefois la présence Zirame (substance phytosanitaire organique), avec 17 à 35 tonnes qui ont été stockée dans des fûts et neutraliser à la chaux.

Le tiers-expert recommande une étude complémentaire afin de préciser l'effet de la neutralisation à la chaux sur le Zirame. En fonction des résultats obtenus, cette substance devra ou non être prise en compte dans l'étude de l'impact du projet sur la nappe d'Alsace.

Pour les métaux lourds antimoine, arsenic, plomb et cadmium, qui sont de toute première importance au regard de l'impact éventuel sur l'environnement, il convient de considérer leur solubilité dans le fluide interstitiel saturé de la zone de stockage. Celle-ci est fonction des éléments et composés présents, ainsi que du milieu géochimique. A ce titre, la chimie de coordination de ces éléments joue un rôle important. Du fait de l'enrichissement attendu de la phase solution en ammoniac, on tablera notamment pour le cobalt, le cuivre et le nickel sur la formation d'amminocomplexes, et donc sur une mobilisation accrue.

Pour l'arsenic disponible sous forme de trioxyde ou de pentoxyde de diarsenic et pour les composés solubles d'arsénite ou d'arséniates en milieu basique et en présence d'ions de calcium, de baryum ou de fer, on peut tabler sur la formation d'arsénites ou d'arséniates de calcium, de baryum et de fer difficilement solubles dans l'eau. En revanche, aucune quantification sûre de ces réactions chimiques n'est possible en l'état actuel des données. Les polluants organiques de type PCB, HAP, PCDD/F ou HCP, étant peu solubles, ne seront pas, ou seulement très peu, absorbés dans la phase solution.

Les principales interactions chimiques entre les déchets et la solution aqueuse entrant éventuellement en contact avec des derniers ont été thématiques à la section 6. Elles forment les conditions de base de notre évaluation du terme source élaboré par l'INERIS, à la section 7 ci-après.

7 Evaluation du terme source établi par l'INERIS

7.1 Les calculs de l'INERIS

L'INERIS a effectué des calculs de mobilisation pour les substances dangereuses contenues dans les déchets stockés dans le site de stockage de STOCAMINE, sur la base des données disponibles relatives aux teneurs en substances dangereuses de ces déchets. Les substances dangereuses stockées et leur potentiel de libération forment ce que l'on appelle le terme source.

Les calculs réalisés par l'INERIS se basent exclusivement sur les analyses archivées dans la base de données de STOCAMINE (essentiellement des spectres SFX).

L'enrichissement potentiel de la solution aqueuse par absorption de substances dangereuses contenues dans les déchets, en cas de contact entre la solution et ces derniers, été calculé par l'INERIS à l'aide du logiciel Visual MINTEQ, version 3.0. Ce logiciel convient notamment pour la

détermination de la solubilité de composés de métaux lourds dans des solutions aqueuses faiblement minéralisées. En cas d'application de ce logiciel à des solutions concentrées d'électrolytes, il atteint ses limites. C'est un jugement que l'INERIS partage.

Pour ses calculs, l'INERIS a considéré une hypothèse avec et une sans mise en place de barrage, mais sans remblayage des vides miniers résiduels dans la zone de stockage (cf. section 3). En revanche, ces calculs ne tiennent pas compte du bilan estimatif des vides miniers calculé par l'ITASCA, s'établissant à env. 70 000 m³ en tenant compte des mesures de remblayage.

Pour chacun des scénarios considérés, l'INERIS a calculé le pH possible, à savoir 8,83 (scénario A – sans barrage) et 11,78 (scénario B – avec barrage), sur la base des concentrations estimées d'ions hydroxydes. Ces valeurs pH ont été utilisées dans chacun des calculs réalisés à l'aide du logiciel MINTEQ, version 3.0. [25]

Les calculs ont été réalisés par l'INERIS pour les éléments ci-après :

- Baryum
- Bismuth
- Cobalt
- Plomb
- Nickel
- Cuivre
- Argent
- Cadmium
- Mercure
- Chrome(VI) sous forme de chromates
- Antimoine
- Arsenic

Pour chacun de ces éléments chimiques, l'INERIS indique les composés ayant une incidence déterminante sur la solubilité dans le système considéré.

INERIS souligne également l'importance cruciale du cyanure au regard de la solubilité du mercure et du cadmium. Pour le scénario B préconisé par l'INERIS, intégrant la construction d'un système de barrages complet, et en considérant une porosité résiduelle de 7 000 m³ dans la zone de stockage (sans tenir compte de la mise en place d'un remblai, mais uniquement d'une porosité résiduelle des déchets), la concentration de mercure, présent sous forme de cyanure de mercure en phase fluide, est estimée à 7,52 g/l. Ainsi, le mercure est le paramètre le plus critique selon les calculs de l'INERIS, du fait de son seuil autorisé extrêmement faible pour la nappe phréatique. Avec une concentration de 7,07 g/l, l'INERIS indique également une forte solubilité pour le chrome.

Les calculs de vérification complémentaires, réalisés par l'INERIS concernant l'impact du déstockage des déchets supposés contaminés par du mercure, démontrent que seul un déstockage d'une quantité conséquente de mercure pourra apporter une baisse sensible de la charge de mercure dans la solution (93 % en poids de mercure). En revanche, cela ferait augmenter la solubilité d'autres métaux lourds, qui se lieraient alors ou formeraient des complexes avec les ions de cyanure. Cela vaut notamment pour le cadmium.

Sur la base des analyses des substances dangereuses stockées dans le site de STOCAMINE, archivées dans la base de données de MDPA, l'arsenic représente le plus fort tonnage, avec plus de 1 000 tonnes. En raison de la genèse des déchets stockés, les sociétés K-UTEC et Dr. H. Marx material testing and consulting tablent essentiellement sur la présence de composés d'oxyde d'arsenic, et notamment de trioxyde et de pentoxyde de diarsenic. L'INERIS quant à elle définit l'arséniate de calcium comme composé déterminant au regard de la solubilité. La solubilité indiquée de cette substance étant de 15,4 mg/l, seule une faible mobilisation de l'arsenic serait à craindre selon l'étude de l'INERIS.

INERIS souligne l'impact de la valeur pH et de la présence de fortes concentrations d'anions divers (p. ex. chlorures, sulfates, phosphates) sur la solubilité de certains métaux lourds.

L'INERIS qualifie ses propres calculs d'une simple "estimation du potentiel de mobilisation de certaines substances dangereuses contenues dans les déchets stockés". La précision est estimée à 50 %. La fiabilité de la base de données thermodynamique est jugée limitée. Les vérifications de l'INERIS quant à la possibilité d'utiliser les données issues de la base de données Pitzer, base privilégiée pour la modélisation de processus se déroulant dans des solutions chlorurées fortement concentrées, ont montré qu'il n'existe pas d'enregistrements pour tous les paramètres intéressant l'étude.

7.2 Evaluation des calculs réalisés

Les calculs de l'INERIS démontrent l'importance des cyanures facilement libérables pour la mobilisation des métaux lourds. La fiabilité de la base de données pour les cyanures facilement mobilisables est donc primordiale pour estimer le potentiel de mobilisation des métaux lourds contenus dans les déchets. Les analyses supplémentaires recommandées à la section 5.2.1 devraient permettre de réduire les incertitudes quant à la quantité effectivement stockée de cyanures facilement libérables.

En revanche, la mobilisation de l'arsenic peut être estimée avec plus de facilité. Les oxydes d'arsenic solubles ou les arsénites alcalins solubles éventuellement contenus dans les déchets réagiront avec l'excédent d'ions de calcium présents dans la phase fluide fortement basique, en

formant des arsénites et/ou des arséniates de calcium difficilement solubles. En présence d'ions de baryum, on peut également observer la formation d'arsénites et d'arséniates de baryum. En présence d'ions de fer, on assiste à la formation de composés ferreux de l'arsenic. Tous ces composés de type arsénites ou arséniates présentent une faible solubilité dans l'eau et ne pourront donc enrichir la phase fluide présente dans la zone de stockage que dans une faible mesure. La solubilité dans l'eau de l'arséniate de calcium est indiquée avec 130 mg/l dans la base de données des substances dangereuses GESTIS. L'arsénite de calcium de son côté est classé "peu soluble" dans cette même base de données, sans indication chiffrée concrète. Comme l'arsenic ne dispose pas d'une chimie de coordination très marquée et en raison de la multiplicité d'ions et de composés présents dans la phase fluide, aucune solubilité accrue des composés d'arsenic difficilement solubles n'est attendue.

En raison de la situation estimée globalement lacunaire des données relatives aux déchets stockés, et des incertitudes subsistant quant à la qualité des analyses réalisées par STOCAMINE, toute tentative de calcul estimatif du potentiel de substances dangereuses mobilisables contenu dans les déchets reste difficile. L'INERIS a d'ailleurs constaté et mentionné dans ses rapports un grand nombre d'incertitudes résultant de la démarche retenue.

Par ailleurs, l'INERIS n'a pas mené de recherches quant à d'autres composants potentiellement solubles, non décelés au cours des analyses établies par STOCAMINE.

Toutes les données de mesure utilisées par l'INERIS concernant les métaux lourds sont issues de la spectroscopie SFX, dont l'incertitude a été évaluée à 50 %. Les résultats d'analyses plus récentes réalisées sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE montrent que pour certains éléments chimiques, l'incertitude pourrait excéder celle supposée par l'INERIS. Cela semblerait notamment être le cas pour la mesure de l'élément mercure dans les échantillons de déchets fortement arséniés.

En vue de vérifier et d'améliorer les données analytiques disponibles et utilisées par l'INERIS, nous recommandons la réalisation de nouvelles analyses chimiques ou d'analyses chimiques complémentaires sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de STOCAMINE, pour toutes les catégories de déchets (à l'exception de la catégorie E13 "déchets contenant de l'amiante").

En revanche, les considérations de l'INERIS ne tiennent pas compte d'un certain nombre de circonstances, ou ne les thématisent pas suffisamment. Ces circonstances peuvent être résumées comme suit :

- La nature et la concentration de la solution s'infiltrant dans la zone de stockage, au départ très chargées en NaCl et KCl, évolueront vers une solution fortement concentrée de CaCl₂,

à réaction fortement basique, avec des fractions considérables de NaNO_2 et de NaNO_3 dissous. Les composés NaCl et KCl subsisteront dans la solution, après la réduction de la sursaturation, jusqu'à ce que celle-ci atteigne la concentration d'équilibre.

- Même en tenant compte des réactions des différents produits chimiques entre eux, un pH correspondant à la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans une solution de chlorure de calcium concentrée finira par s'établir.
- Les différentes formes de liaison des métaux lourds contenus dans les déchets, et leur solubilité dans une solution aqueuse ne sont que partiellement thématiques dans les considérations de l'INERIS.
- L'hypothèse d'une solubilité quasi inexistante du plomb, par suite de précipitation d'hydroxyde de plomb(II), dans un milieu hautement basique et en présence de fortes concentrations de chlorures, n'est pas correcte. Dans ces conditions, il faudra s'attendre à la formation de complexes hydroxo-chlorés solubles de plomb.
- L'ammoniac contenu dans les déchets stockés n'est pas pris en compte par l'INERIS. Or l'ammoniac a un impact sur la solubilité des métaux lourds (p. ex. cobalt, cuivre, nickel, argent), qui forment alors des aminocomplexes.
- Les incertitudes concernant la situation des données au regard des cyanures facilement libérables n'ont pas été prises en compte de manière suffisante par l'INERIS. La quantité de cyanures facilement libérables doit être évaluée sur la base d'analyses plus exhaustive en laboratoire. Une étude de sensibilité sur ce paramètre doit par ailleurs être prise en compte dans l'évaluation du terme source.
- De même, le fer contenu dans les déchets et présent dans les emballages des colis dans le site de stockage, et son impact sur la mobilité des ions de cyanure, n'est pas thématique. Ainsi, l'INERIS n'a manifestement pas vérifié la possibilité de formation de complexes cyanoferrates stables.
- Les impacts d'un enrichissement de la phase solution en produits phytosanitaires n'ont pas été évalués de manière détaillée par l'INERIS.

Les autres facteurs indiqués ci-dessus, ayant un impact sur le potentiel de mobilisation des substances dangereuses et sur la composition chimique résultante de la solution, sont d'une importance primordiale notamment pour le scénario B. Les solutions présentes selon les scénarios A et B différeront considérablement du point de vue de leur composition chimique (minéralisation, teneur en substances dangereuses), en raison du facteur de dilution élevé [dans le scénario A sans barrière par rapport au scénario B avec barrière].

Pour avoir pris contact avec l'Institut de chimie inorganique de l'Université technique Académie minière de Freiberg, il s'avère que la base de données Pitzer a été augmentée durant les dernières années par adjonction d'enregistrements plus actuels. Malgré cela, elle ne contient pas toutes les données requises pour les éléments chimiques ou composés contenus dans les déchets stockés. Vous trouverez des informations exhaustives sur l'état des travaux de recherche en matière de modélisation thermodynamique de solutions de sels océaniques contenant des métaux lourds sur le site internet www.thereda.de. [17, 18, 19, 20, 23]

Le Tableau 6 récapitule les concentrations de substances dangereuses dissoutes selon les calculs estimatifs de l'INERIS dans la saumure après l'entrée en contact de cette dernière avec les déchets dans la zone de stockage.

Tableau 6 Concentrations de substances dangereuses présentes dans la saumure pour les différents scénarios - INERIS

	quantité INERIS (tonnes)	Concentration (g/L)			
		sans barrières - 6.2 Mm3	avec barrières - 7000 m3		
		sans retrait	sans retrait	retrait 56%	retrait 93 %
Cu	88		1.93E-07	1.94E-07	1.95E-07
Ba	192	1.06E-06	2.30E-07	3.94E+03	2.42E-07
Ni	33	3.05E-07	3.05E-07	7.78E-07	1.00E-03
Pb	214	4.35E-07	4.53E-07	4.56E-07	4.57E-07
Bi	78	7.69E-06	6.95E-06	6.96E-06	6.96E-06
Co	7.2	8.85E-06	8.29E-06	8.26E-06	4.74E-02
Cd	30	1.50E-03	1.54E-03	1.56E-03	7.12E-01
As	1199	1.00E-02	1.54E-02	1.42E-02	1.39E-02
Ag	2		3.88E-02	5.30E-02	5.20E-02
Sb	79	1.34E-02	1.89E-01	1.92E-01	1.92E-01
CN	4.73		6.80E-01	7.67E-01	8.42E-01
Cr	48	9.10E-03	7.07E+00	7.07E+00	8.27E+00
Hg	53	1.20E-02	7.52E+00	3.46E+00	5.26E-01

Ces calculs se basent exclusivement sur les données analytiques disponibles chez STOCAMINE.

Ils ne tiennent pas compte :

- de la réévaluation des quantités en contaminants stockées (non disponible au moment des études INERIS), avec notamment des teneurs en mercure moindre, compte tenu de l'absence de mercure dans les déchets arséniés. La quantité de mercure stockée est évaluée à 25,7 tonnes sur la base des nouvelles analyses.
- des mesures de remblayage du stockage (volume de vides résiduels estimé par ITASCA à environ 70 000 m³)

Le Tableau 7 ci-après récapitule les teneurs en Hg estimées de la saumure après son entrée en contact avec les déchets, sur la base d'une quantité de mercure de 26 tonnes et d'un volume de vides résiduels de 70 000 m³ pour le scénario B.

En vue d'estimer la solubilité des métaux lourds, on devrait notamment considérer la quantité de cyanures facilement libérables. En plus du mercure, cela concerne notamment les métaux lourds cadmium, cuivre, nickel, cobalt et zinc. Ces métaux peuvent former des cyanures en partie facilement libérables, et, en cas d'excès de cyanures facilement libérables, des cyanocomplexes solubles. L'hypothèse sécuritaire considérée est toutefois l'hypothèse d'une dissolution complète du mercure.

Tableau 7 Enrichissement de la saumure en Hg

	Scénario avec barrages (Volume : 70 000m ³)		
	sans destockage	destockage 56%	destockage 93 %
Hg (tonnes)	26	11.3	1.8
Concentration dans le stockage (mg/L)	371	161	26

Ce tableau montre uniquement le résultat d'un calcul estimatif de l'enrichissement de la saumure en mercure basée sur une hypothèse sécuritaire de passage de la totalité du mercure dans la saumure. Cette approche constitue le worst case pour ce contaminant.

Elle ne tient pas compte de la limitation éventuelle liée à la quantité de cyanures libres stockée (pour une quantité de 4,7 tonnes de cyanures présente dans le stockage, le tonnage maximal de mercure dissous serait de 18,2 tonnes) et à la formation potentielle de complexes cyanoferrates hautement stables.

Dans le cas d'un déstockage d'une quantité importante de mercure, la formation de cyanures de cadmium soluble serait possible.

8 Formation de gaz

8.1 Remarques préliminaires

Par principe, il faut tabler sur des réactions susceptibles de dégager du gaz lors de l'infiltration d'une solution aqueuse pour une partie des déchets stockés. A ce titre, il convient de distinguer entre des gaz faiblement hydrosolubles dans des conditions normales³ (p. ex. hydrogène, ou hydrocarbures gazeux) et qui n'ont pas d'effet toxique, et ceux qui sont plutôt bien solubles dans de l'eau ou des fluides aqueux, et qui en plus constituent des substances dangereuses et toxiques (p. ex. HCN, AsH₃, PH₃, NH₃, H₂S, SO₂). Par principe, on pourrait également rencontrer des vapeurs de mercure, qui se forment lors de la libération de mercure métallique.

Une formation de gaz dans un site de stockage confiné par des barrages et des remblais, dans lequel tout l'espace interstitiel serait rempli de solution, pourrait provoquer une augmentation de la pression du liquide interstitiel. Une analyse de sécurité devra établir si cette augmentation de la pression a un impact sur l'expulsion du liquide interstitiel contaminé, essentiellement opérée par la convergence.

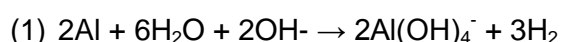
Quant aux gaz toxiques, il conviendra d'en tenir compte essentiellement pour savoir s'ils constituent un risque pour la biosphère ou pour les aquifères en cas d'expulsion de la zone de stockage ou de la mine.

8.2 Hydrogène

Au vu du spectre de déchets stockés dans le site de stockage de STOCAMINE, il faudra essentiellement s'attendre à un dégagement d'hydrogène en cas d'infiltration de solution. De l'hydrogène peut se former en présence de métaux communs, contenus dans certains déchets, entrant en contact avec une solution aqueuse. On notera notamment l'aluminium, qui est typiquement contenu dans les poussières d'épuration des fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères. Ces poussières contiennent en moyenne env. 0,5 % d'aluminium métallique, la teneur typique pouvant varier entre < 0,1 et 2,0 % (UIOM avec foyer à grille). [9, 12, 13, 14, 16]

Les installations fonctionnant avec un foyer à couche fluidisée peuvent produire des teneurs d'aluminium bien plus élevées.

La transformation de l'aluminium métallique en milieu basique s'effectue selon l'équation ci-après :



³ Conditions normales (T = 273,15 K, p = 101,3 kPa), c'est-à-dire des conditions atmosphériques

Avec une teneur en aluminium métallique de 0,4 % et dans des conditions normales, un volume d'hydrogène de 5 m³ peut être libéré par tonne de déchets. Rapporté au tonnage stocké de REFION et dans des conditions normales, le volume d'hydrogène libérable maximum calculé est d'env. 110.000 m³.

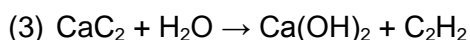
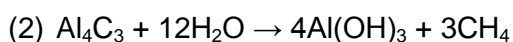
La pratique d'enfouissement des poussières d'incinération d'ordures ménagères dans des mines de remblayage a cependant montré que l'aluminium métallique contenu dans ces poussières ne se transforme pas spontanément, et, en règle générale, pas en totalité. Sur des périodes d'observation de cinq ans dans des mines de remblayage, on a observé des taux de transformation typiques de 30 à 80 %, rapportés à la teneur totale en aluminium métallique des poussières.

Parmi les autres déchets présentant un potentiel de formation d'hydrogène important, on note p. ex. les déchets de fonderie d'aluminium et de métaux non ferreux. Au contact de l'eau en milieu basique, les poussières dérivées de ces processus réagissent souvent par un brusque dégagement d'hydrogène. Par ailleurs, certaines de ces poussières peuvent contenir plus de 5 % en poids de métaux communs réactifs (p. ex. Al, Zn). Les revêtements de fours ayant servi à la fabrication d'aluminium à partir de bauxite (première fusion) contiennent également des fractions assez importantes d'aluminium métallique, cependant sous forme d'agrégats compacts, de granulométrie importante, et nettement moins réactifs.

Les informations disponibles ne permettent pas d'estimer le potentiel de formation d'hydrogène inhérent aux déchets de l'industrie d'aluminium. Le potentiel de formation d'hydrogène inhérent à ces déchets est pris en compte dans le calcul effectué sur les REFION. Cette démarche se justifie, car les codes EWC de ces déchets ont été regroupés sous la catégorie de stockage E9.

8.3 Hydrocarbures gazeux

Les hydrocarbures gazeux se forment p. ex. lors de l'hydrolyse de carbures susceptibles d'être contenus dans les déchets de processus métallurgiques. Les deux réactions ci-après décrivent de manière exemplaire la formation de méthane à partir de carbure d'aluminium et d'éthyne (acétylène) à partir de carbure de calcium :



La formation d'hydrocarbures gazeux en quantité, suite à une décomposition microbiologique de substances organiques contenues dans les déchets, ou à partir des emballages, n'est pas probable en milieu hautement salin. [24] C'est un aspect que l'INERIS a déjà souligné. [25]

L'impact de la libération d'hydrocarbures gazeux est nettement moins important que celui de la libération d'hydrogène. Si une telle libération devait avoir lieu, les volumes libérés resteraient dans la plage d'incertitude de l'estimation des volumes de dégagement potentiels d'hydrogène.

8.4 Cyanure d'hydrogène

Du cyanure d'hydrogène pourrait se former à partir des cyanures alcalins contenus dans les déchets de la catégorie de stockage A1, notamment en présence d'une solution d'infiltration faiblement acide ou présentant une faible valeur pH. Ces conditions n'existent pas dans la zone de stockage, si bien que les cyanures seront présents sous forme de sels dissous dans le fluide aqueux.

8.5 Hydrogène arsénié et hydrogène phosphoré

L'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré (AsH_3 , PH_3) peuvent se former lors de l'hydrolyse d'arséniures et de phosphures. Ces substances sont plutôt rares et présentes uniquement sous forme de traces dans les cendres et les scories de processus métallurgiques fortement réducteurs. Aussi, seules des traces d'hydrogène arsénié et d'hydrogène phosphoré sont susceptibles d'être libérées depuis ces déchets.

Dans des conditions fortement réductrices, p. ex. en présence d'hydrogène naissant, certains composés dissous de l'arsenic et du phosphore peuvent être réduits en AsH_3 ou PH_3 . Ces conditions sont impossibles à réunir en présence des fortes teneurs en nitrates et en nitrites, qui sont des oxydants, si bien qu'on ne saurait s'attendre à la formation de ces gaz après l'infiltration de la solution dans la zone de stockage.

8.6 Sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène peut se former lors de la dissolution de sulfures alcalins et alcalino-terreux, en milieu neutre à acide, ou en cas de mélange de sulfures inorganiques, difficilement solubles, avec des acides. Ce sont également des conditions de réaction qui ne se présenteront pas dans la zone de stockage après infiltration de la solution, si bien qu'aucun dégagement de sulfure d'hydrogène n'est à attendre.

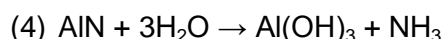
8.7 Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est typiquement dégagé lorsqu'on mélange des sulfures alcalins et alcalino-terreux avec des acides, dilués ou concentrés. Ces conditions ne se présenteront pas au moment de l'infiltration de solutions basiques depuis la mine dans la zone de stockage. Aussi, le dégagement de dioxyde de soufre n'a pas été pris en compte dans le scénario des risques potentiels.

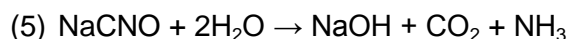
8.8 Ammoniac

Par principe, il faudra s'attendre à un dégagement d'ammoniac (NH₃) des déchets. Les poussières de REFION contiennent typiquement de l'ammoniac lié par adsorption, d'une concentration moyenne de 500 ppm. Rapporté au tonnage total de REFION stockés, cela correspond à une quantité d'ammoniac d'env. 10.000 kg.

De l'ammoniac peut également être dégagé au cours de l'hydrolyse de nitrures. Ces substances proviennent essentiellement de l'industrie de la fonderie d'aluminium (1^{ère} ou 2^e fusion). Les nitrures d'aluminium s'hydrolysent selon l'équation ci-après :



De l'ammoniac peut également être dégagé au cours de l'hydrolyse de cyanates alcalins, selon l'équation ci-après :



En raison des informations lacunaires quant à la genèse des déchets, et de l'absence d'analyses concernant le paramètre cyanate, il n'est pas possible d'estimer les quantités d'ammoniac susceptibles de se former par hydrolyse de nitrites et de cyanates alcalins. Les analyses recommandées sur les échantillons de la bibliothèque d'échantillons de MDP A quant au paramètre cyanate pourraient fournir des données complémentaires, permettant d'affiner l'évaluation quant à la libération d'ammoniac à partir des déchets en question.

Une autre possibilité de formation d'ammoniac consisterait dans la transformation de sels d'ammonium en milieu basique. Or il n'est pas établi si, ni dans quelle quantité, des sels d'ammonium sont contenus dans les déchets stockés.

Du fait de la forte solubilité de l'ammoniac dans des fluides aqueux, il n'y a pas lieu de s'attendre à la libération d'ammoniac gazeux. L'ammoniac qui se forme sera entièrement absorbé par la solution présente ; il y a cependant lieu d'en tenir compte car il favorise la solubilité des métaux lourds, en formant des complexes.

8.9 Conclusions

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.

9 Résumé, conclusions et informations

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 m³, il faudrait intégrer aux considérations sur l'expulsion de fluide depuis la zone de stockage le fait que notamment les REFION, 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 REFION stockés chez STOCAMINE pourraient ainsi lier chimiquement env. 3 000 m³ 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.

10 Bibliographie

- [1] Stockage souterrain de Wittelsheim : évaluation des risques suite au confinement de déchets dans la mine – risques dus aux substances chimiques, BMG ENGINEERING AG
- [2] MDPA - Dossier de demande d'autorisation 2015
- [3] BIRNBAUM, L. RICHERS, U. KÖPPEL, W. : Untersuchungen der physikalischen / chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen [Etude des propriétés physiques / chimiques des poussières de filtration d'UIOM], Karlsruhe, 1996
- [4] DEHOUST, G et al. : Methodenentwicklung für die ökologische Bewertung der Entsorgung gefährlicher Abfälle über und unter Tage [Mise au point de méthodes pour l'évaluation écologique de l'élimination de déchets dangereux dans des sites miniers], Darmstadt, 2007
- [5] HAGEMANN, S. : Technologies for the stabilization of elemental mercury and mercury-containing wastes [Technologies de stabilisation de mercure élémentaire et de déchets contenant du mercure], Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH [Société pour la sûreté des réacteurs], Braunschweig, 2009
- [6] HAGEMANN, S. : Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze, Dissertation [Propriétés thermodynamiques du plomb dans des solutions de sels océaniques, dissertation], Braunschweig, 1999
- [7] HERBERT, H.J. ; REICHEL, CH. : Entwicklung einfacher Strategien zur Reduzierung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus untertägig abgelagerten Abfällen [Mise au point de stratégies simples pour réduire le potentiel de mobilisation de métaux lourds contenus dans des déchets stockés dans des sites miniers], Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH [Société pour la sûreté des réacteurs], Braunschweig, 2008
- [8] JACOB, G., DUNEMANN, L, ZACHMANN, D., BRASSER, TH. : Untersuchungen zur Bindungsformen von Schwermetallen in ausgewählten Abfällen [Etudes des formes de liaison de métaux lourds dans une sélection de déchets], Abfallwirtschaftsjournal [Périodique "Gestion des déchets"], 2000
- [9] JOCKWER, N., HERTES, U., SPRENGER, H. : Gaserzeugung und -freisetzung in Abfällen und im umgebenden Gebirge [Formation et libération de gaz dans les déchets et les terrains environnants], Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH [Société pour la sûreté des réacteurs], Braunschweig, 1997

- [10] KECKE, J. : Grundlagenuntersuchungen zum Dickstoffverfahren mit chemisch/toxischen Abfällen, insbesondere MVA-Filterstäuben im Salinar [Etudes fondamentales concernant le procédé de remblayage par liquides épais dans les terrains salifères], Band I [Volume I], 2000
- [11] LACK, D, KRAUKE, W., Marx, H. : Bewertung von staubförmigen Abfällen aus Hausmüllverbrennungsanlagen hinsichtlich ihrer Eignung zur Herstellung von Deponieersatzbaustoffen (unveröffentlicht) [Evaluation de déchets de type poussières d'UIOM quant à leur convenance pour la réalisation de matériaux de remblayage de substitution pour les sites de stockage (inédit)], K-UTEC AG, Salt Technologies, Sondershausen, 2008
- [12] LACK, D. : Verwertung von Filterstäuben aus Abfallverbrennungsanlagen im Bergversatz [Valorisation de poussières de filtration d'UIOM dans le remblayage de mines], Regensburg [Ratisbonne], 2012
- [13] LACK, D. : Verwertung von Reaktionssalzen und Filterstäuben niedriger Schüttdichte aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen im Salinarversatz [Valorisation des sels de réaction et des poussières de filtration de faible densité apparente issus de l'épuration des fumées d'UIOM pour le remblayage de mines en terrain salifère], Workshop VGB, Bleicherode, 2012
- [14] LACK, D. : Versatzbaustoffe auf der Basis von industriellen Abfällen für den Einsatz in Salzbergwerken [Matériaux de remblayage à base de déchets industriels pour le remblayage de mines de sel], Baustoffkolloquium [Colloque sur les matériaux de construction], Freiberg, 2012
- [15] LINDENAU, A., LACK, D., Marx, H. : Waste Characterization and Conditioning, Workshop „Underground Disposal of Hazardous Waste" [Caractérisation et conditionnement, atelier : "Stockage de déchets dangereux dans des sites de stockage souterrains"], Braunschweig, 2010
- [16] MAGEL, G. : Mineralogische Untersuchungen zur abiotischen Wasserstoffentwicklung in Müllverbrennungsrückständen [Etudes minéralogiques concernant la synthèse abiotique d'hydrogène dans des REFIOM]
- [17] MOOG, H. C., HAGEMANN, S. : Thermodynamische Modellierung hoch salinärer Lösungen [Modélisation thermodynamique de solutions fortement salines], Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH [Société pour la sûreté des réacteurs], Braunschweig, 2004

- [18] VOIGT, W. et al. : Quality assurance in the thermodynamic databases for performance studies in waste disposal [Assurance-qualité des bases de données thermodynamiques pour les études de performance en matière d'élimination de déchets], Pure Appl. Chem. Vol. 79, No 5, pp. 883-894, 2007
- [19] VOIGT, W., BREMER, M., CHRISTIV, C. : Erstellung einer Datenbasis zur Modellierung der Wechselwirkungen von chrom-, kupfer- und nickelhaltigen Lösungen Deponiegut des Salzgesteins einer UTD [Création d'une base de données pour la modélisation des interactions entre solutions contenant du chrome, du cuivre et du nickel [dans les] déchets stockés dans un site de stockage souterrain de déchets], Technische Universität Bergakademie Freiberg [Université technique Académie minière de Freiberg]
- [20] VOIGT, W., VOIGT, H. : Erstellung eines Standard-Daten-Files (bfs) zur Verwendung bei der geochemischen Modellierung – quinäres System [Création d'un fichier de données standard (bfs) pour la modélisation géochimique, système quinaire], Technische Universität Bergakademie Freiberg [Université technique Académie minière de Freiberg], 1998
- [21] WERTHMANN, R. Bergtechnische Verwertung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Verbrennungsanlagen [Valorisation minière des poussières d'épuration des fumées d'UIOM], Regensburg [Ratisbonne], 2012
- [22] WILSNACK, TH., BOY, S., WEINHOLD, V., KEIL, M. : Methodische Konzepte zum Langzeitverhalten von immobilisierten Materialien, Müll und Abfall [Concepts méthodologiques visant à appréhender le comportement à long terme de matériaux, d'ordures ménagères et de déchets immobilisés], 2002
- [23] www.thereda.de
- [24] THOMANETZ, E. : Salzkonservierung von Abfällen mit hohem TOC für die Untertageverbringung in Salzformationen [Conservation en saumure de déchets présentant un taux élevé de COT pour le stockage dans des sites de stockage souterrains de déchets], "Müll und Abfall" [Périodique "Ordures ménagères et déchets"], Ausgabe [édition] 11/2004
- [25] INERIS_DRS-10-108130-12810B-fr-en_FINAL_pp_1-190_v2_GB
STOCAMINE –Evaluation du terme source dans le scénario du stockage illimité, calculs des quantités de contaminants stockées et des concentrations potentielles en solution et en phase gazeuse en cas d'ennoyage

- [26] Hildebrand, T.: Umweltverträgliche Einbringung von Abfällen nach dem Prinzip des vollständigen Einschusses in Hohlräumen im Sedimentgestein, Dissertation, TU Berlin, 1997
- [27] INERIS_DRC-12-127684-01606A
STOCAMINE - Modélisation complémentaire du terme source en fonction des scénarios de déstockage étudiés
- [28] INERIS_DRC-13-140901-10732A
STOCAMINE – Modélisation complémentaire du terme source en fonction des scénarios de déstockage étudiés (5) – Tracé des panaches consécutifs à ces 5 scénarios
- [29] ITASCA Rapport 13R-001/A3 Evaluation des flux potentiels de saumure contaminée à partir du stockage de Wittelsheim
- [30] HERBERT, H.J., MÖNIG, J.: Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen, GRS Braunschweig, 1996