



Comportement des Éléments Traces Métalliques (ETM) dans des terres excavées (TEX) entreposées en Installation de Stockage de Déchets Inertes (ISDI) : caractérisation du terme source et évaluation de la pérennité d'un traitement par stabilisation chimique

Séminaire de Restitution Thèses/Masters EEDEMS

Maxime Brandely

30 juin 2022

Encadrement :

Rémy Gourdon

Samuel Coussy

Denise Blanc-Biscarat

Gaëtan Blanck

Laboratoire DEEP - INSA Lyon

BRGM

Laboratoire DEEP - INSA Lyon

Bouygues Travaux Publics

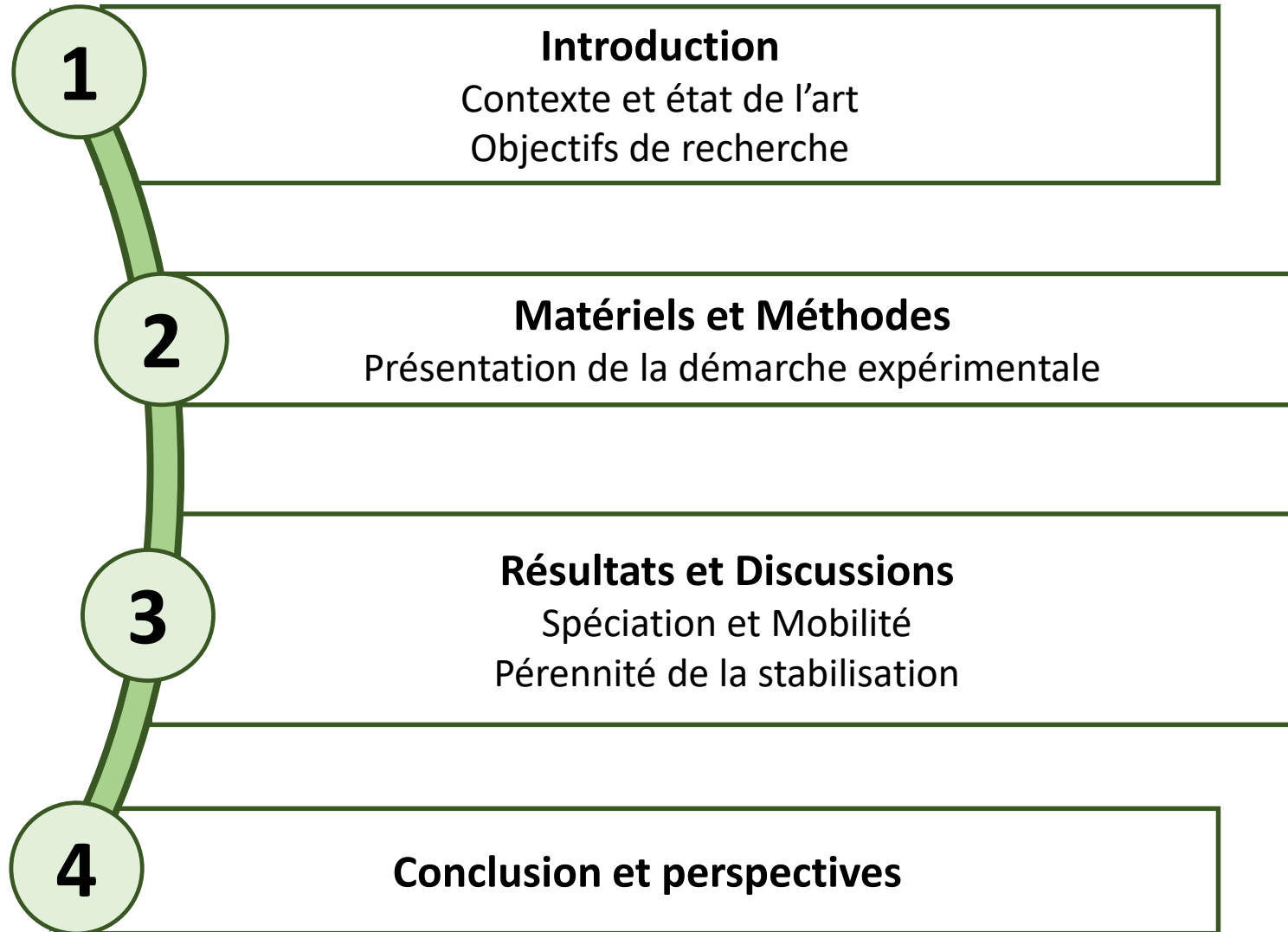
Directeur de thèse

Co-encadrant

Co-encadrante

Encadrant industriel

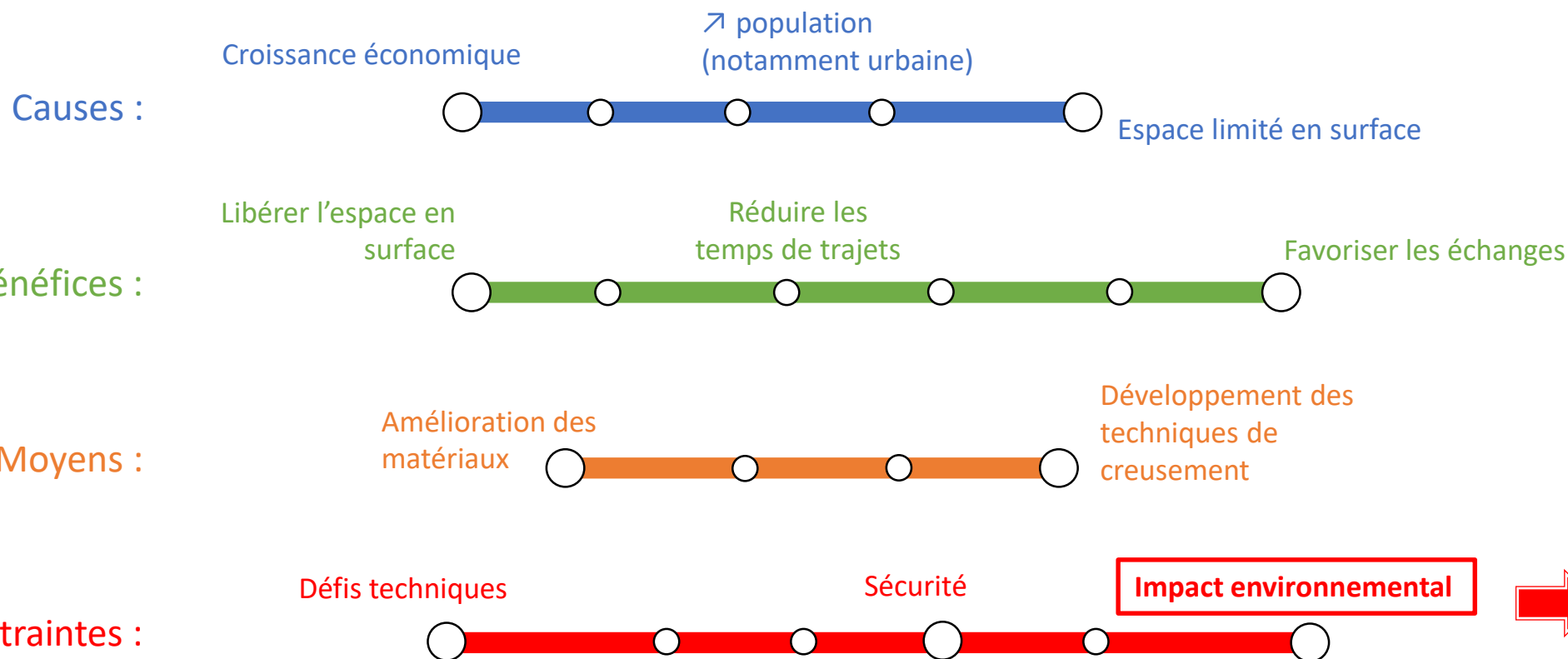
Sommaire



Les projets de développement d'infrastructures de transport

Orientation claire vers l'utilisation de l'espace souterrain¹

(exemple : Eurotunnel en France et Royaume-Uni, Tunnel du Seikan au Japon, Lyon-Turin en France et en Italie...)

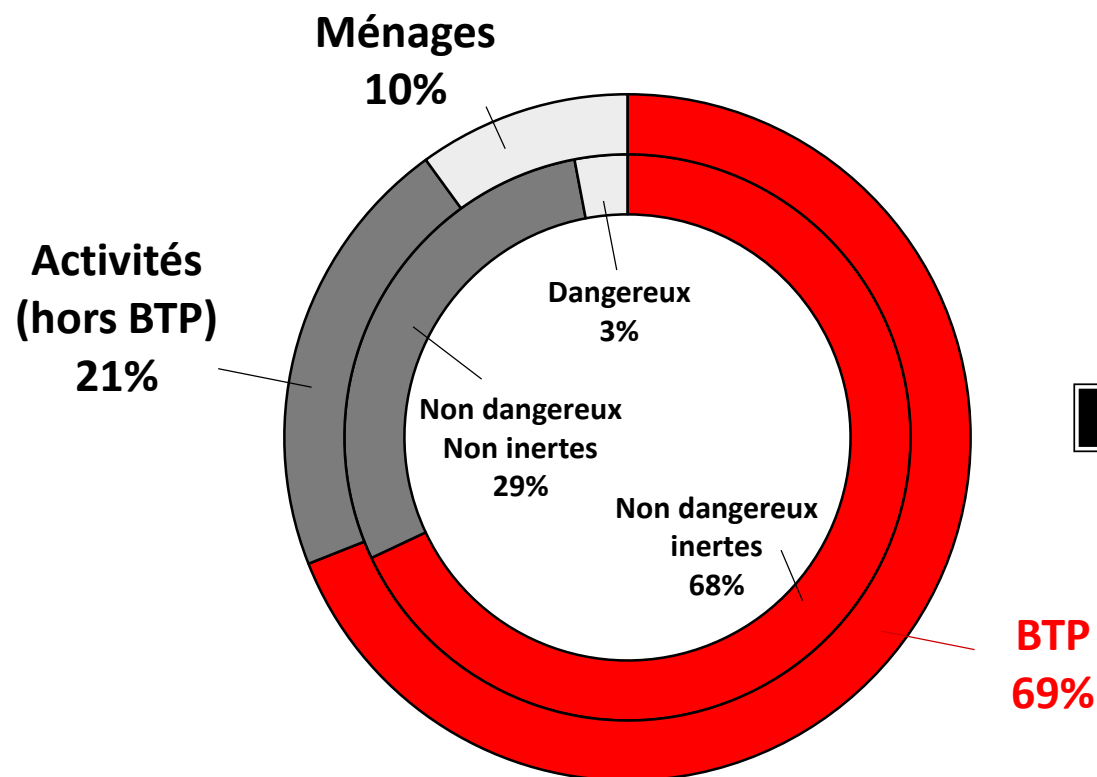


**Gestion des Terres
EXcavées (TEX)**

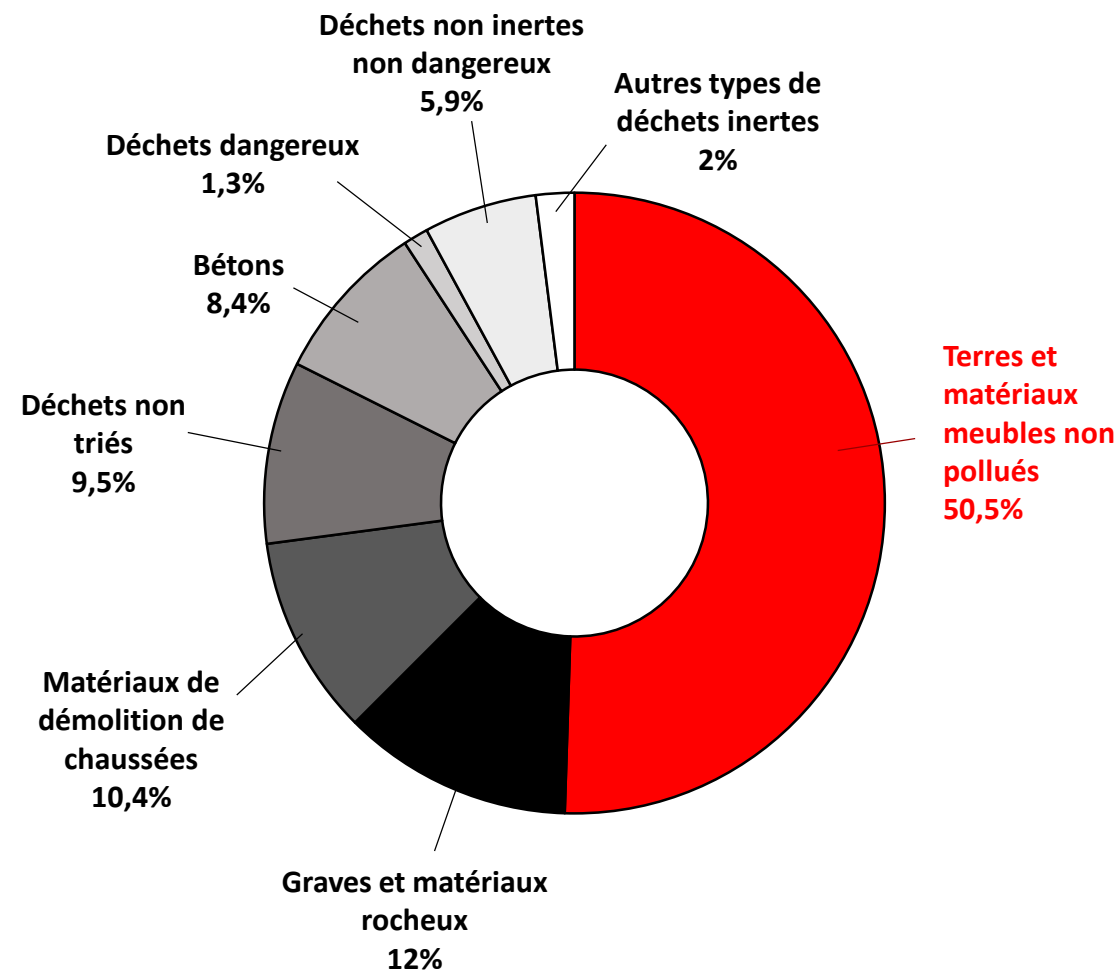
¹Tabelin et al., 2018. Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. Science of The Total Environment 645

La production de terres excavées en France

Les déchets produits en France (source : ADEME²)
326 Mt (2017)



Les déchets du secteur du BTP (source : SOES³)
228 Mt (2014)

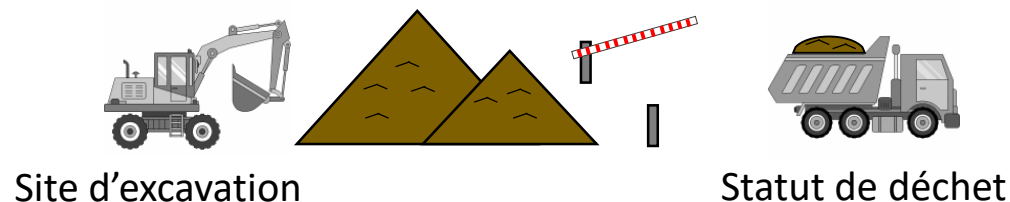


²ADEME, 2020. Déchets Chiffres-clés - Edition 2020.

³SOES, 2018. Le recyclage des déchets produits par l'activité de BTP en 2014. Service de l'observation et des statistiques. Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire.

La législation régissant la gestion des terres excavées

Code de l'environnement (article L. 541-1) :



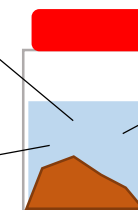
Evacuation régie par
l'arrêté ministériel du
12/12/2014⁴

Test de lixiviation NF EN 12457-2⁵

Anions : Cl⁻, SO₄²⁻ et F⁻
Fraction Soluble

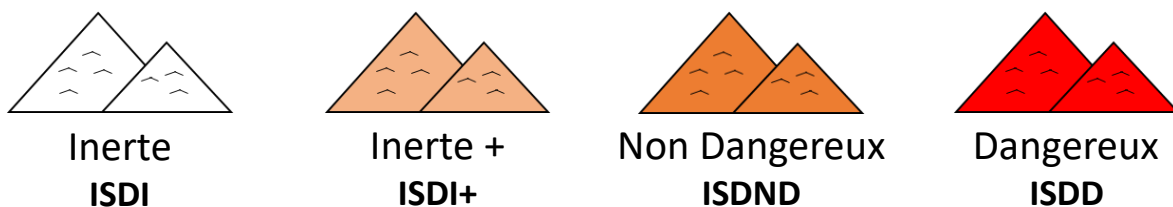
pH

Carbone Organique Total



Éléments Traces Métalliques (ETM)
As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb, Sb, Se...

Les classes d'Installation de Stockage de Déchets (ISD)



Critères d'acceptation en
Installation de Stockage de
Déchets (ISD)⁶

- Coût
- Concentrations dans les éluats à respecter
- Prévention des risques

À retenir

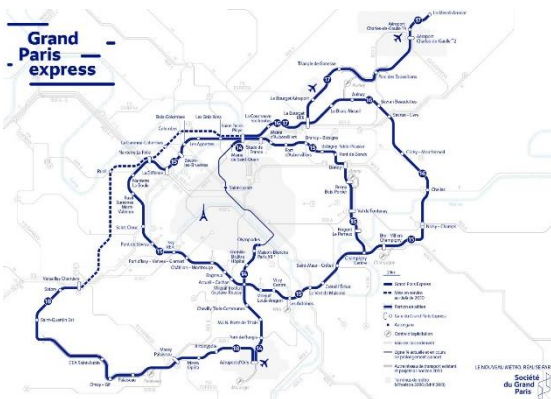
- Réglementation contrôle le **relargage** ≠ teneurs totales
- Chantier avec TEX non inertes ⇔ **enjeu économique fort**

⁴JORF, 2014. Arrêté relatif aux conditions d'admission des déchets inertes dans les installations relevant des rubriques 2515, 2516, 2517 et dans les ISDI relevant de la rubrique 2760 de la nomenclature des installations classées

⁵NF EN 12457-2 - AFNOR, 2002a. Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2 : one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm

⁶JOUE, 2003. Décision du Conseil du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE

Les terres excavées du Grand Paris Express



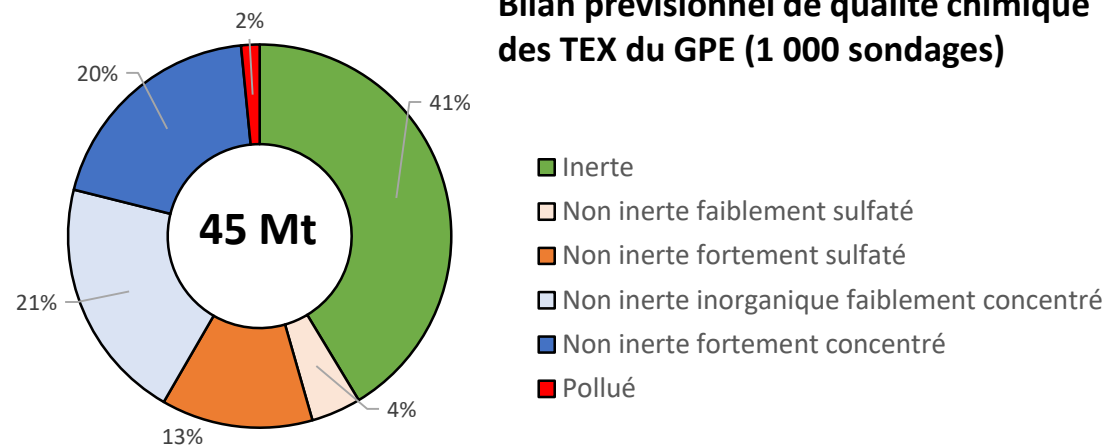
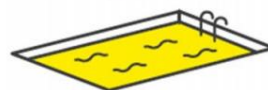
- 200 km de nouvelles lignes
- 68 gares

45 Mt
de déblais



=

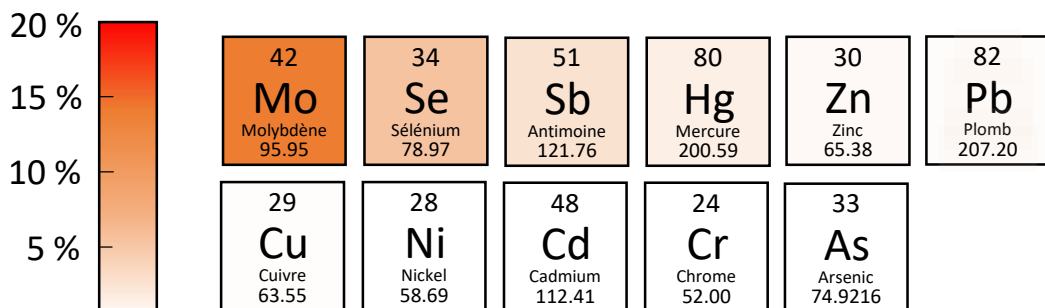
9 000
bassins olympiques
de 2 mètres de profondeur



Répartition prévisionnelle entre déblais inertes et non inertes à l'échelle du GPE⁷

Agrandissement du réseau de transport public en région Ile de France⁷

11 ETM



Pourcentage de lixiviations montrant un dépassement du seuil ISDI élément par élément*

*Bilan réalisé à partir des données de sondage réalisés par la SGP ayant conduits à l'analyse de 5 900 éluats pour les ETM et ≈ 2 000 pour les anions

À retenir

- Volumes de TEX considérables
- Majorité de **TEX non inertes** (contaminations naturelles)
- Disparité en fonction des formations géologiques



Cas du Mo et du Se

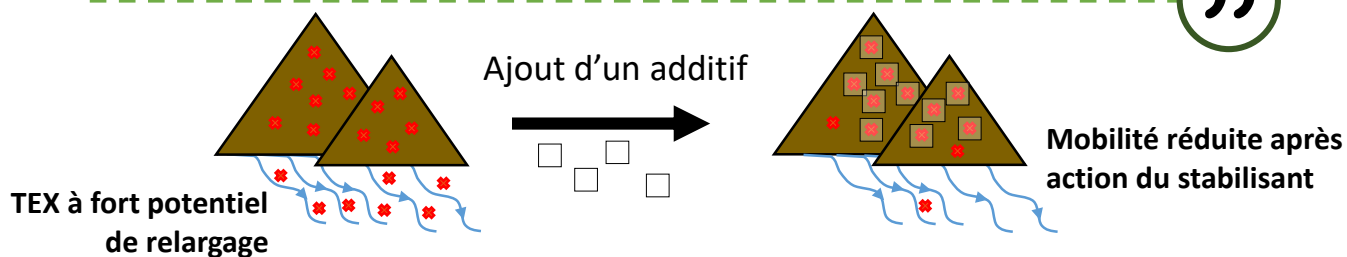
⁷SGP, 2017. Schéma de gestion et de valorisation des déblais. Société du Grand Paris

La stabilisation chimique

“

L'amélioration de la stabilité chimique d'un matériau par ajout d'additifs pour qu'aucun composé dangereux ne puissent être relargué à court, moyen et long-terme⁸

”



Peu coûteux



Efficace dans les cas de contaminations diffuses



Intégrable au process d'évacuation des terres après excavation

Requiert la connaissance des matériaux et de la contamination

Efficacité dépendante de nombreux facteurs⁹

Type de stabilisant

- (hydr-)oxydes métalliques et leurs précurseurs
- Liants alcalins
- Minéraux argileux
- Composés organiques
- Sous-produits industriels

Facteurs intrinsèques

- Composition minéralogique
- Spéciation des contaminants
- pH, capacité tampon, Eh
- Perméabilité, porosité, taille des particules

Facteurs extrinsèques

- Précipitations météoriques
- Contact avec l'air
- Érosion
- Variations de température

Type de contaminant

- **Inorganiques**
ETM cationiques
ETM anioniques
- **Organiques**
PCB, NAPLs, BTEX

⁸NF EN ISO 11074 - AFNOR, 2015 : Qualité du sol - Vocabulaire

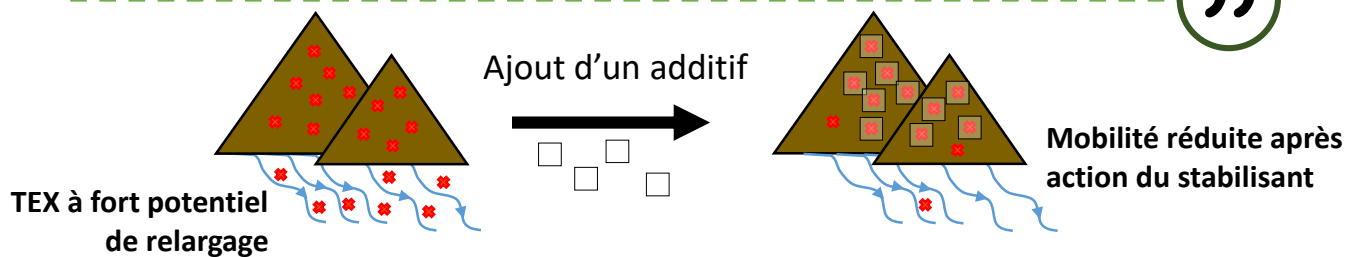
⁹Palansooriya et al., 2020. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. Environment International 134, 105046

La stabilisation chimique

“

L'amélioration de la stabilité chimique d'un matériau par ajout d'additifs pour qu'aucun composé dangereux ne puissent être relargué à court, moyen et long-terme¹⁵

”



- ➔ Peu coûteux
- ➔ Efficace dans les cas de contaminations diffuses
- ➔ Intégrable au process d'évacuation des terres après excavation

Requiert la connaissance des matériaux et de la contamination

Efficacité dépendante de nombreux facteurs⁹

Pérennité du traitement à démontrer¹⁰

¹⁰Coussy et al., 2014. RP-63698-FR Faisabilité de la stabilisation physico-chimique des terres excavées dans la perspective d'un stockage en Installation de Stockage de Déchets Inertes (ISDI)

Objectif de recherche

Est-il possible d'envisager la **stabilisation chimique** comme solution pour obtenir le **reclassement en ISDI de terres excavées naturellement contaminées en Mo et/ou Se** considérées comme non inertes selon la réglementation européenne ?

1

Connaissance des matériaux bruts

Quelle est la **spéciation** du Mo et du Se dans les TEX du GPE et quels sont les **mécanismes à l'origine des fortes mobilités** observées ?

2

Efficacité de la stabilisation

Utilisation du Fer Zéro Valent (Fe^0)

Quels sont les **mécanismes** physico-chimiques à l'origine de **l'immobilisation** du Mo et du Se ?

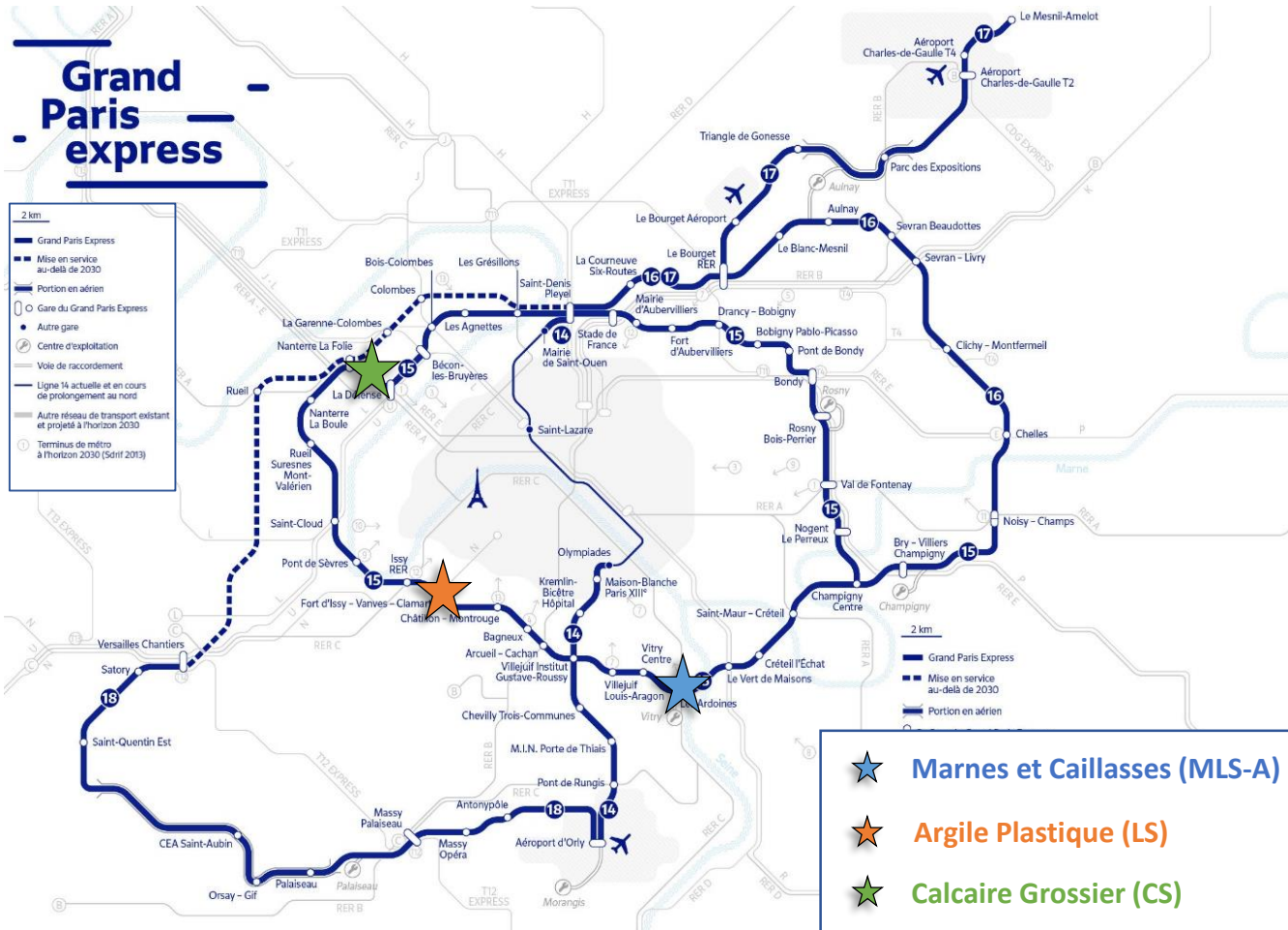
3

Pérennité de la stabilisation

Quel sera le **comportement** du Mo et du Se dans des TEX stabilisées soumises à des **conditions de fortes altérations** ?

Matériels et Méthodes

Les terres excavées étudiées



Marly Limestone Sample

Marnes et Caillasses (MLS-A)

Lutétien Supérieur (Eocène)

Excavé en mars 2018

Terrassement d'une gare à Vitry sur Seine



Loamy Sample

Argiles Plastiques (LS)

Yprésien inférieur (Eocène)

Excavé en juillet 2018

Terrassement de la gare de Fort d'Issy - Vanves - Clamart



Calcareous Sample

Calcaire Grossier (CS)

Lutétien Inférieur (Eocène)

Excavé en mars 2018

Terrassement d'un puit d'accès au tunnel du RER E (Courbevoie)



Échantillonnage

Prélèvement (big bag) aléatoire sur chantier d'un grand volume de matériau
Quartages successifs pour assurer la représentativité des prises d'essais

Présentation de la démarche expérimentale



Composition en éléments majeurs
Analyse sur perle par Fluo-X¹¹



Composition en ETM
Analyse par ICP-MS après digestion tri-acide¹²



Identification des phases minérales en présence
Analyse par Diffraction des Rayons-X¹³



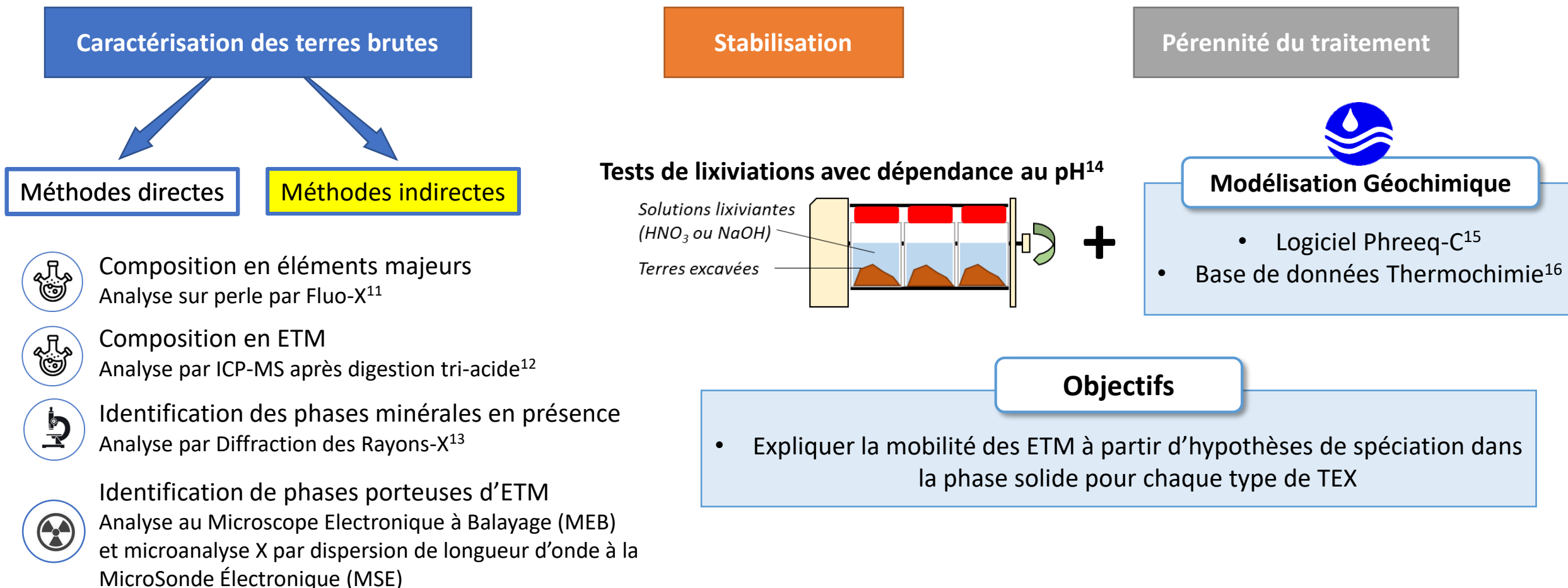
Identification de phases porteuses d'ETM
Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB)
et microanalyse X par dispersion de longueur d'onde à la
MicroSonde Électronique (MSE)

¹¹NF EN 15309, 2007. Caractérisation des déchets et du sol - Détermination de la composition élémentaire par fluorescence X

¹²NF EN ISO 17294-2, 2016. Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes

¹³Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J Appl Cryst 2, 65–71

Présentation de la démarche expérimentale

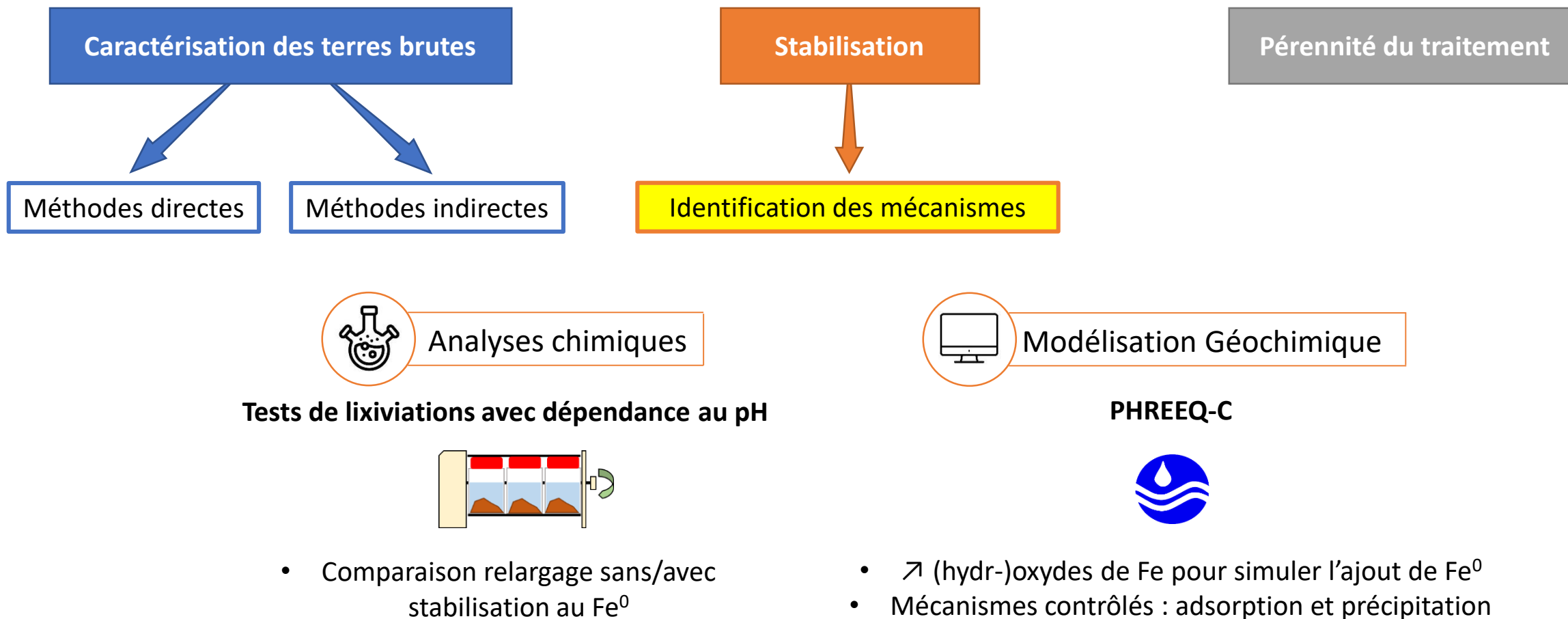


¹⁴NF EN 14429 - AFNOR, 2015 : Characterization of waste — Leaching behaviour test — Influence of pH on leaching with initial acid/base addition

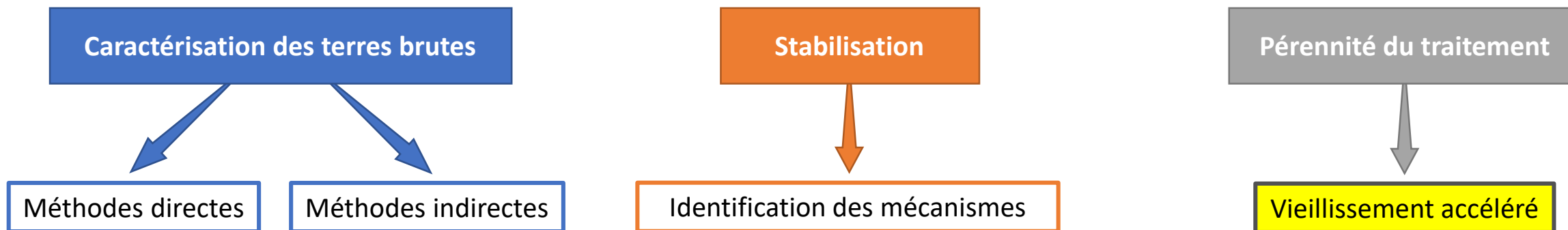
¹⁵Parkhurst and Appelo, 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations (USGS Numbered Series No. 6-A43)

¹⁶Giffaut et al., 2014. Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Applied Geochemistry, Geochemistry for Risk Assessment: Hazardous waste in the Geosphere 49, 225–236.

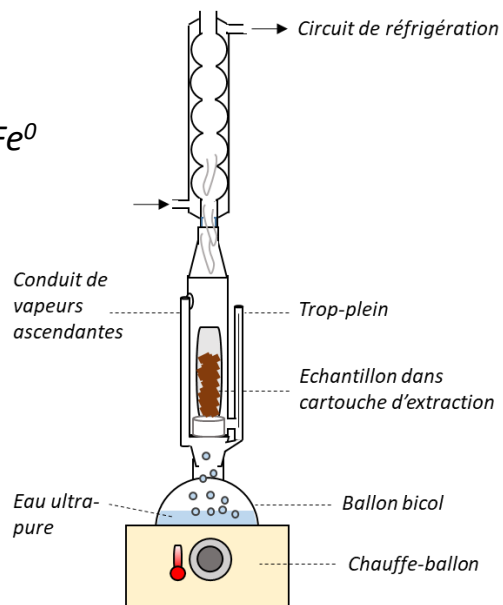
Présentation de la démarche expérimentale



Présentation de la démarche expérimentale



ESSAI SOXHLET^{17,18,19} sur TEX brutes et stabilisées au Fe⁰



Conditions expérimentales

Durée : 10 jours

Température de l'eau dans la colonne : 50 - 60 °C

Ratio liquide/solide (L/S) par cycle $\approx 2 \text{ L.kg}^{-1}$

Durée d'un cycle immersion/lessivage : 60 à 75 min

Nombre de réplicat pour chaque échantillon : 3

Renouvellement des eaux de lixiviations tous les 2j

- Analyses (ICP-MS) des concentrations en ETM
- Mesure du pH, Eh et de la conductivité

¹⁷ADEME, 2009. Traitabilité des sols pollués : Guide méthodologique pour la sélection des techniques et l'évaluation de leurs performances | Cahier des Charges.

¹⁸Benzaazoua et al., 2004. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. Minerals Engineering, Processing and Disposal of Minerals Industry Waste '03 17, 233–243.

¹⁹Mahoney et al., 2019. Pyrite oxidation in shales: Implications for palaeo-redox proxies based on geochemical and SEM-EDX evidence. Sedimentary Geology 389, 186–199.

Résultats et Discussions

- **Mobilité et spéciation du Mo et du Se dans les terres excavées brutes et stabilisées au Fe⁰**
- Etude de la pérennité du traitement par stabilisation chimique

Caractérisation des TEX brutes : Analyses minéralogiques et chimiques



Marnes et Caillasses



Argiles Plastiques

Contenu total

Lixiviation
NF EN 12457-2

Résultats de lixiviations NF EN 12457-2 (triplicats) sur TEX brutes et stabilisées au Fe⁰

	Seuil ISDI ⁵	MLS-A	MLS-A - 1%Fe ⁰	LS	LS - 3%Fe ⁰
Mo (mg.kg ⁻¹)	0,5	0,7 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,004 ± 0,001
Se (mg.kg ⁻¹)	0,1	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,7 ± 0,2	0,07 ± 0,03
pH	-	7,6	7,9	8,0	7,8

Teneurs totales en Mo et Se

	Mo mg.kg ⁻¹	Se mg.kg ⁻¹
MLS-A	7,2	1,4
LS	1,6	4,2

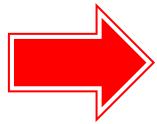
À retenir

- **Mobilité élevée** malgré des **teneurs totales** en ETM **faibles**
 - Ajout de Fe⁰ = **Acceptation théorique** des TEX en ISDI

⁵JOUE, 2003. Décision du Conseil du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE

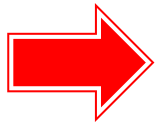
Mobilité et spéciation du Mo et du Se : Synthèse

1. Identification directe de phases porteuses
Modélisation des lixiviations avec dépendance au pH



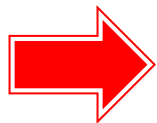
Répartition du Mo et du Se au pH naturel des TEX

2. Réduction significative de la mobilité du Mo et du Se après ajout de Fe⁰

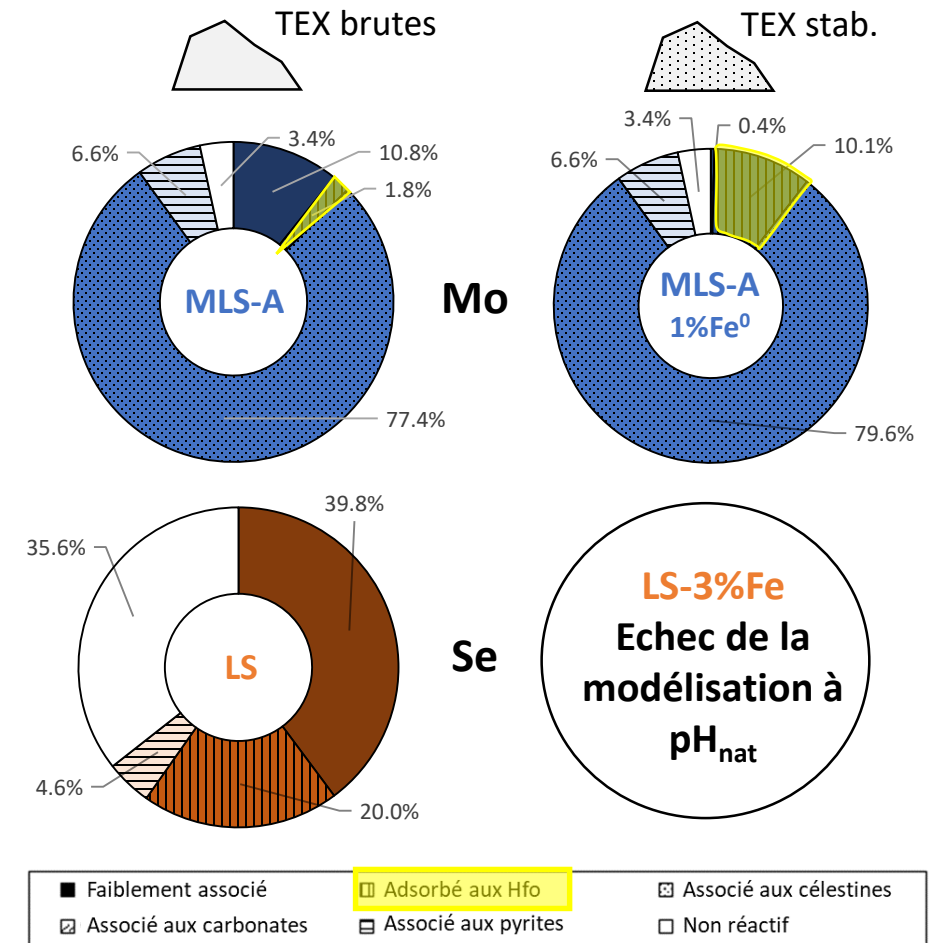


Acceptation théorique en ISDI possible

3. Adsorption = mécanisme commun d'immobilisation **MAIS**
Mo : mécanismes plus stables suspectés (co-précipitation, diffusion...)
Se : autres mécanismes à pH > 6 (réduction du Se_{Vl} ?)



Pérennité de la stabilisation à tester

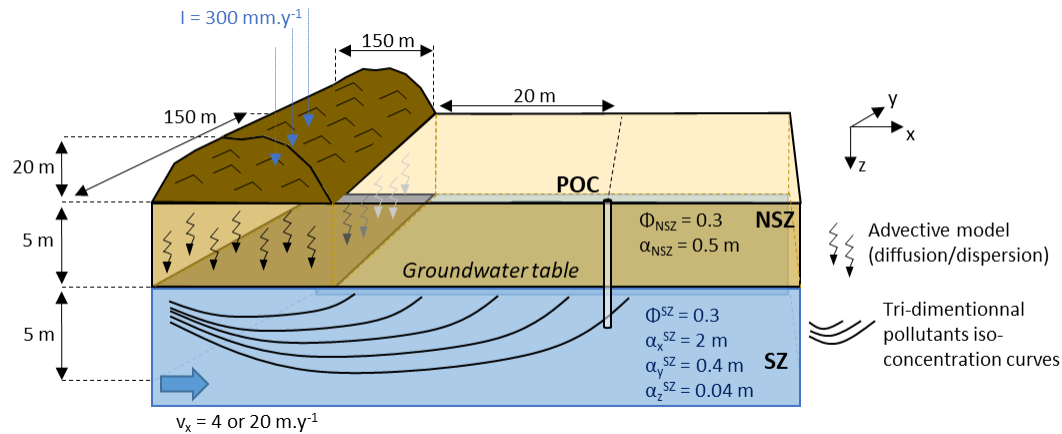


Répartition du Mo et du Se dans la phase solide au pH naturels des terres telle que modélisée à partir des lixiviations avec dépendance au pH

Résultats et Discussions

- Mobilité et spéciation du Mo et du Se dans les terres excavées brutes et stabilisées au Fe⁰
- **Etude de la pérennité du traitement par stabilisation chimique**

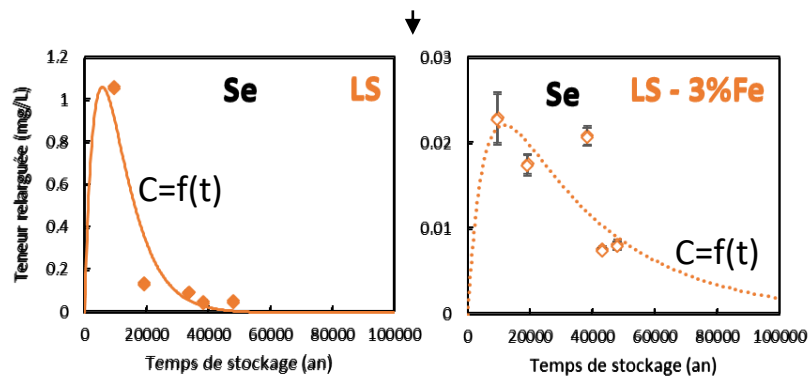
Pérennité du traitement par stabilisation : Modélisation de l'impact d'un stockage en ISDI



Objectifs

- Evaluer l'impact sur la ressource en eau du stockage de TEX sans et avec stabilisation au Fe⁰
- Comparer les concentrations calculées avec les critères de potabilité (OMS, 1996)²⁰

Exemple de concentrations en fonction du temps obtenues au cours des essais soxhlet (cas du Se, échantillon LS)



1. Extrapolation pour obtenir une fonction **C=f(t)** continue
2. Conversion du temps d'expérience en temps de stockage sur la base du rapport Liquide/Solide²¹

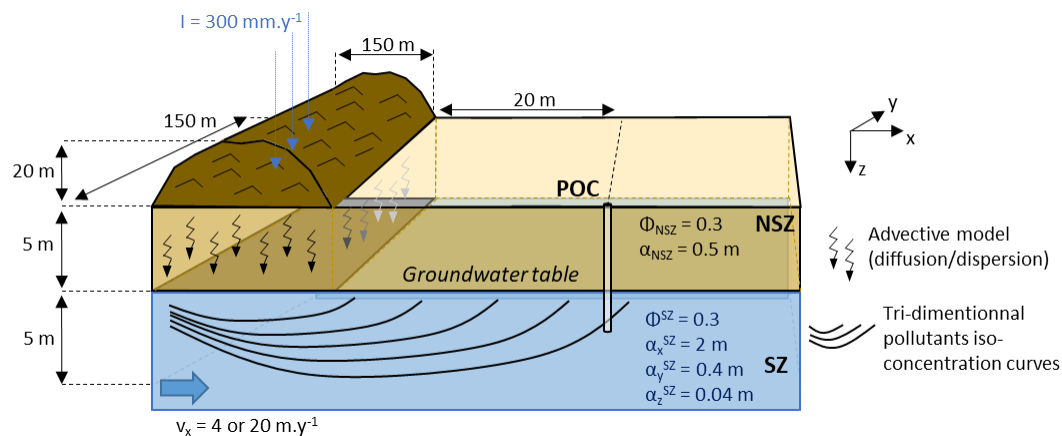
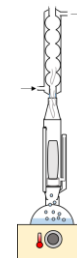
$$t = R_L \times d \times \frac{H}{I}$$

Rapport L/S croissant (pointing to R_L)
 Hauteur de l'ISDI (pointing to H)
 Densité des terres (pointing to d)
 Infiltration (pointing to I)

²⁰OMS, 1996. Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2, Health criteria and other supporting information. World Health Organization.

²¹Kosson et al., 1996. An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. Journal of Hazardous Materials, Municipal Waste Incineration 47, 43–75

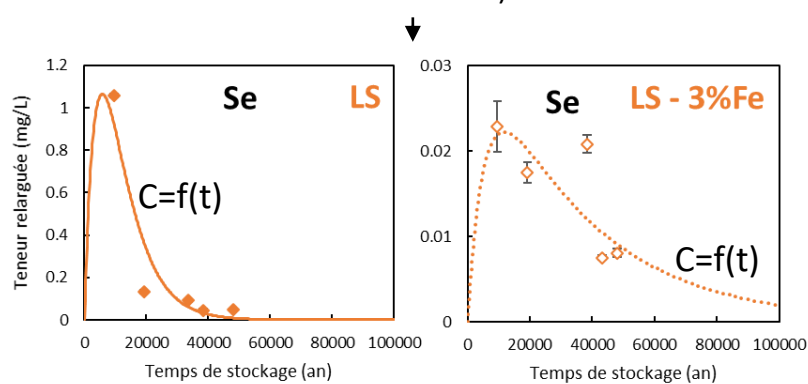
Pérennité du traitement par stabilisation : Modélisation de l'impact d'un stockage en ISDI



Résultats de la modélisation hydrodispersive pour 2 vitesses de la nappe différentes

Vitesse de la nappe	Concentration au POC (mg.L ⁻¹)			
	4 m.an ⁻¹		20 m.an ⁻¹	
Élément	Mo	Se	Mo	Se
CS	5,48	0,20	1,14	0,04
CS – 3%Fe	0,34	0,06	0,07	0,01
MLS-A	1,71	0,15	0,36	0,03
MLS-A – 1%Fe	0,10	0,06	0,21	0,01
LS	0,06	2,34	0,01	0,50
LS – 3%Fe	0,01	0,05	0,01	0,01
OMS (1996)	0,07	0,01	0,07	0,01
OMS (2022)	-	0,04	-	0,04

Exemple de concentrations en fonction du temps obtenues au cours des essais soxhlet (cas du Se, échantillon LS)



À retenir

Conséquences pour la gestion du risque de contamination de la ressource en eau



Mobilités initiales faibles

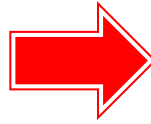
Mobilités initiales élevées

Vitesse de la nappe faible

Vitesse de la nappe élevée

Conclusions et Perspectives

Conclusion



Stabilisation = **solution crédible** pour réduire la mobilité du Mo et du Se
Difficile de se passer d'étude spécifique à chaque situation

1 Connaissance des matériaux bruts

Spéciation et Mobilité du Mo et du Se

Brandely, M., Coussy, S., Blanc-Biscarat, D., Gourdon, R., 2022. Assessment of Molybdenum and Antimony speciation in excavated rocks and soils from the Parisian basin using mineralogical and chemical analyses coupled to geochemical modelling. Applied Geochemistry 136, 105129. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105129>

2 Efficacité de la stabilisation

Mécanismes d'immobilisation du Mo et du Se

Brandely, M., Coussy, S., Blanc-Biscarat, D., Gourdon, R., Blanck, G., 2022. Chemical Stabilization Used to Reduce Geogenic Selenium, Molybdenum, Sulfates and Fluorides Mobility in Rocks and Soils from the Parisian Basin. Environments 9, 78. <https://doi.org/10.3390/environments9070078>

3 Pérennité de la stabilisation

Comportement du Mo et du Se soumis à de fortes altérations

Articles en cours de soumission

Perspectives - La stabilisation dans la pratique

Evolution de la réglementation

Arrêtés préfectoraux modifiant les critères d'acceptation en ISD
Allègement de la procédure de sortie du statut de déchet

➔ Contrôle du potentiel de relargage parfois encore nécessaire



Changement d'échelle

Intégration au procédé d'évacuation des terres excavées





MERCI DE VOTRE ATTENTION

