

Thèse : Pollution des sols et des nappes phréatiques par les résidus miniers

Applications en métropole et aux mines de Nickel de Nouvelle Calédonie

Cette thèse est encadrée par Cécile Delolme (ICTPE, HDR) et Laurent Lassabatère (IDTPE HDR) du LEHNA de l'ENTPE (Vaulx-en-Velin), dans l'école doctorale de Chimie de Lyon.

L'objectif de la thèse proposée est relatif à l'étude des mécanismes géochimiques d'oxydation des phases porteuses des métaux lourds et des phénomènes de drainage acide induits avec la prise en compte de deux facteurs mis en jeu : apport d'acidité et relargage de polluants (métaux lourds et arsenic). L'approche se veut résolument portée sur la modélisation géochimique de données existantes sur divers sites d'exploitation. Il ne s'agit d'instrumenter des sites miniers et de lancer des campagnes coûteuses de mesures. Cela serait redondant avec les jeux de données existants. En effet, les gestionnaires miniers doivent de plus en plus procéder à un suivi de la qualité des eaux de ruissellement issues des sites miniers pour répondre aux réglementations et normes en vigueur. Il s'agit au contraire d'étudier les jeux de données existants issus de divers sites par la modélisation, afin de mieux comprendre les divers facteurs géochimiques mis en jeu dans le problème du drainage acide minier, et donc de mieux anticiper et gérer les risques associés.

La modélisation devra en particulier mettre en évidence les phases qui se dissolvent, les cinétiques de dissolutions différentielles et les mécanismes de remobilisation des métaux (soit par désorption des métaux des sites d'échange cationique ou de complexation de surface du fait de l'acidification, soit la dissolution de phase métalliques). Pour avoir accès aux données nécessaires à la modélisation le LEHNA se basera notamment sur ses collaborations établies depuis plusieurs années avec le SMI –Sustainable Mineral Institute- à l'Université du Queensland qui travaille sur la réhabilitation des sites miniers en fin d'exploitation et notamment sur des sites gérés par des sociétés exploitant en masse des minerais en Nouvelle Calédonie. En complément, on recherchera le développement de collaborations avec les équipes de recherches travaillant sur le suivi de sites pollués en Nouvelle Calédonie et en France Métropolitaine.

Note de thèse

Contexte général

C'est depuis l'Antiquité que certaines civilisations ont exploité les minerais et les matières minérales. Mais c'est depuis le Moyen-Âge et plus encore au XIX^{ème} siècle que cette activité connaît un essor. Et aujourd'hui, même si celle-ci a quasiment cessé en France, il est question de relancer l'activité minière en métropole ainsi que dans les territoires et départements d'outre-mer pour répondre à un besoin croissant en énergie et en matière première. Cette relance est envisagée dans la mesure où des gisements conséquents sont encore disponibles. À titre d'exemple, Il reste encore 300 millions de tonnes d'antracite (charbon riche en carbone) en réserve en Tarentaise (Savoie) [1]. Les activités minières passées (abandon de mines) et à venir sont à l'origine des problèmes environnementaux que sont la gestion des sites en phase post-exploitation ainsi que la gestion des résidus produits. La qualification de ces résidus comme « déchet » est très récente et entraîne les problématiques associées à une gestion de ces déchets et une nécessité d'une bonne compréhension des phénomènes géochimiques associés, et plus particulièrement du drainage minier acide (DMA). Cette problématique devient d'autant plus importante lorsque les phénomènes de pollution ont des conséquences directes sur l'environnement et, plus ou moins directement, sur la santé publique [2]. Enfin, il est important de préciser qu'il y a 5725 mines en France (inventaire de GEODERIS, appuyé par le BRGM et l'INERIS). Le volume de terres polluées associé n'est donc pas négligeable. De plus, les déchets des industries extractives (extraction et traitement de ressources minérales) constituent à ce jour un des flux majeurs de déchet dans l'Union Européenne avec 400 millions de tonnes de déchets par an [3]. Il paraît donc primordial de faire progresser les connaissances sur le sujet pour traiter ces déchets le mieux possible.

Si en France métropolitaine les grands gisements de matières premières métalliques sont épuisés, la Guyane connaît une activité significative, ainsi que la Nouvelle-Calédonie avec ses mines de Nickel. Il reste tout de même plusieurs exploitations de sel et de bauxite en métropole [3]. Des études sont d'ailleurs en cours concernant la stabilisation physique et géochimique des sols et des résidus miniers par des techniques de phytotechnologie. Une étude géochimique sur des phénomènes de relargage de polluants associés aux sols et déchets miniers pourrait permettre de proposer des méthodes et techniques de gestion adaptées des sites et résidus miniers.

Au niveau de la législation européenne, les lois Grenelle 1 et 2 insistent fortement sur le traitement des déchets et les notions de préservation de la santé publique qui en découlent. Le gouvernement actuel émet l'idée d'une réouverture minière en France. En effet, le 12 octobre 2013, Arnaud Montebourg souhaite « donner une nouvelle ambition à la France, celle de redevenir un pays dans lequel on peut exploiter des mines, comme le font de nombreux pays européens » (*Arnaud Montebourg : la France doit « redevenir un pays minier »*, Le point, 16 octobre 2010). Et si l'intérêt de la réouverture des mines n'est pas à démontrer (indépendance énergétique), il est évident que l'opinion publique est réticente car les mines sont associées à des pollutions majeures et des enjeux de santé publique. Le Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie est et sera un acteur majeur de la gestion des sites et de leurs impacts. En effet, métaux et carbone fossile sont des substances concessibles, l'État accorde donc des concessions ou des permis de recherche pour une durée déterminée à l'exploitant. Enfin, la Directive sur les Déchets de l'Industrie Extractive (DDIE) 2006/21/CE, couvrant planification, autorisation, exploitation, fermeture et surveillance des installations, a été retranscrite dans le droit français, en partie par l'arrêté du 19/04/2010 relatif à la gestion des déchets des industries extractives, ce qui montre bien l'importance de celle-ci, en France et au sein de l'Union Européenne.

Contexte scientifique

L'exploitation des mines a pour objectif l'extraction de matériaux constitués d'un ensemble de minéraux : les minerais. Mais celle-ci est associée à d'autres activités comme le traitement des minéraux induisant la production de résidus miniers. Ce sont ces derniers qui, initialement en équilibre géochimique en profondeur, sont exposés à un nouvel environnement, à savoir les eaux de surface et l'air. Le contact avec les eaux superficielles, souvent moins chargées en ions, peut avoir un impact sur les équilibres de dissolution et précipitation [4]. L'air et ses composants influent également sur les équilibres chimiques. Plus particulièrement, l'oxygène induit une oxydation des minéraux et est responsable de leur dissolution partielle (exemple de dissolution de certains minéraux tels que les sulfures de fer et autres sels de métaux lourds [4]). L'oxydation des sulfures entraîne une acidification extrême du milieu et donc des eaux de lessivage de ces résidus. C'est le Drainage Minier Acide (DMA) typique des résidus miniers [2, 5]. Cette acidification a des conséquences importantes puisqu'elle favorise la désorption de certains métaux lourds ou métalloïdes (arsenic, etc.) sous les formes les plus mobiles et les plus toxiques et produit une eau fortement polluée.

De nombreuses études géochimiques ont été réalisées sur différents cas d'altération de résidus miniers [2, 5, 6]. Elles ont permis de mettre en évidence les nombreuses réactions chimiques de dissolution/précipitation. Mais ce ne sont pas les seules réactions présentes dans les résidus miniers. En effet, les réactions d'oxydo-réduction prennent une part importante dans tous les processus d'altération des résidus miniers (DMA). Elles sont conditionnées par le contact avec l'atmosphère (oxygène gazeux) et des conditions hydriques dans les résidus (oxygène dissout). Les modes d'écoulements dans ces derniers sont donc déterminants quant au transport de l'oxygène et, par conséquent, quant aux réactions chimiques conditionnant le relargage des polluants (dissolution ou dissociation). Les modes d'écoulements régulent également le transport et le drainage des éléments lixiviés [7, 8]. C'est pourquoi, il est important d'associer la compréhension des phénomènes géochimiques aux phénomènes physiques [9], et notamment aux modes d'écoulement, alors que très peu d'études abordent ce sujet.

En ce qui concerne la modélisation de ces réactions chimiques, une revue de littérature présente qu'une majorité des connaissances sont basées sur des approches thermodynamiques classiques avec l'hypothèse forte qui postule que les mécanismes sont instantanés [10]. Cependant, les mécanismes de précipitation et de dissolution sont limités cinétiquement [11]. En pratique, cela se traduit par un temps nécessaire pour que la solution interstitielle se mette en équilibre avec les minéraux présents. Il paraît donc important d'introduire ce facteur cinétique dès lors que l'on souhaite quantifier le relargage des composants en conditions dynamiques d'écoulement de l'eau dans les résidus [9]. Par ailleurs, il n'existe que très peu de modélisations couplant à la fois la physique des écoulements et les processus géochimiques d'altération des résidus. Cela paraît pourtant primordial d'associer ces deux phénomènes puisque les résidus sont soumis à des écoulements différents (rapides, préférentiels...) qui devraient a priori influencer fortement le relargage des polluants [7, 8]. L'étude proposée permettra donc de focaliser les efforts de recherche sur ces deux points interdépendants.

Objectifs de la thèse

Problématique

Tel que postulé par le sujet de thèse, l'objectif global consiste à identifier les mécanismes géochimiques d'oxydation des minéraux qui entraînent la production de DMA, et les mécanismes de relargage des métaux induits (dissolution de phase porteuse, désorption, etc.). Ces mécanismes seront aussi étudiés en lien avec le degré d'oxygénation, et donc, le degré de saturation en eau du milieu ainsi que les modes d'écoulements. Ceci dans le but de pouvoir fournir les données nécessaires quant à la gestion des terres polluées issues de l'exploitation minière.

Méthodologie et démarche

La majorité des études est fondée sur la dualité expérimentation - modélisation. Expérimentations et mesures *in situ* ont pour objectifs le constat des phénomènes dans toute leur complexité. En particulier, l'expérimentation permet la mesure du phénomène étudié et la détermination de sa dépendance vis-à-vis des facteurs expérimentaux avec un contrôle des conditions expérimentales (par exemple une étude sur l'oxydation de matériaux en réacteurs fermés et de la dépendance de la pression en oxygène). En revanche, la modélisation s'appuie sur des hypothèses construites par des lois (ou équations différentielles) dont la résolution numérique prédit un comportement de référence pour les sollicitations étudiées. C'est l'analyse de la correspondance entre les données mesurées (laboratoire ou *in situ*) et les modèles qui valide ou infirme les hypothèses, et donc, à terme identifie les mécanismes responsables des données observées.

L'observation sur site et l'expérimentation nécessitent des moyens humains, financiers, et du temps conséquents. Cela peut constituer un frein à leur réalisation dans le cadre d'un travail de thèse. Par exemple, le suivi d'un site minier et de la pollution induite doit s'opérer sur de nombreuses années pour obtenir une quantité d'information raisonnable permettant de bien comprendre les mécanismes mis en jeux. En effet, les cinétiques des minéraux sont lentes, par conséquent, la perception et la caractérisation de la pollution au voisinage d'un site minier nécessite un certain nombre d'années. En parallèle, il est important de mentionner que le volet modélisation géochimique est relativement restreint actuellement. Il demande donc à être développé, d'autant plus qu'il mobilise beaucoup moins de moyens financiers et humains.

Nous proposons donc d'adopter une méthodologie générale axée sur la recherche d'informations existantes et la modélisation de ces données plutôt que l'acquisition en tant que telle. Il convient de savoir que de nombreux sites doivent effectuer un ensemble de mesures *in situ* et de suivi de qualité des eaux, pour des raisons réglementaires. Cela peut donc constituer autant de pistes intéressantes pour l'acquisition des données.

Accès aux données expérimentales et expérimentations

Le LEHNA développe depuis quelques années des collaborations avec l'équipe « Centre for Mined Land Rehabilitation » (CMLR) du « Sustainable Mining Institute » (SMI) sur ces aspects de modélisation géochimiques des résidus miniers. Dans le cadre des recherches sur les impacts des activités minières, il aide au suivi *in situ* de la qualité des eaux, des impacts environnementaux et de la santé. En parallèle, des études ont été menées en laboratoire à l'aide d'essais en réacteurs fermés (batches) et en colonnes de laboratoire (Thèse de Bronwen Forsyth, en cours de finalisation -4^{ème} année- sous la codirection de M. Edraki et T. Baumgartl, CMLR, SMI).

Les expérimentations en batches consistent en la mise en contact de l'eau avec une matrice polluée dans un réacteur fermé à l'atmosphère. Une fois la matrice et l'eau en équilibre, la qualité du surnageant

est mesuré [10]. Certains de ces systèmes sont adaptés pour contrôler la qualité de la phase air dans le réacteur et donc le degré d'oxydation de l'eau. De telles données sont disponibles concernant le relargage de divers résidus miniers, pour diverses solutions de contact (acidité et pouvoir tampon contrôlé) et pour divers temps de contact.

Les expérimentations en colonnes de laboratoire permettent un couplage entre les phénomènes de relargage et un écoulement conditionné, pour mieux représenter les conditions *in situ*, où les eaux précipitées s'infiltrant dans le sol et véhiculent ensuite les polluants [12, 13]. Les matériaux étudiés, dans des colonnes, sont soumis à une injection (souvent à débit constant) de solution simulant une eau. Des injections, en conditions saturées ou partiellement saturées en eau, sont donc possibles. Le SMI a aussi développé un système permettant une oxygénation contrôlée des matrices mises en place dans les colonnes entre deux injections. Cela a permis à Bronwen Forsyth de procéder à la lixiviation de résidus miniers en conditions non saturées, qui ont fait l'objet d'une publication commune avec le LEHNA, mais demandent encore des efforts de modélisation [6].

En supplément des données qui font l'objet de collaboration avec le SMI, nous chercherons à contacter des organismes de recherche français travaillant sur ces thématiques (BRGM, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, universités françaises...).

Modélisation

L'objectif de la stratégie de modélisation est de mettre au point un modèle géochimique général permettant de prédire et/ou d'expliquer les relargages potentiels en fonction de la composition des minéraux et des caractéristiques du milieu. L'étude sera basée sur une approche réactionnelle où toutes les réactions chimiques sont écrites puis combinées par des outils de résolution numérique de jeux d'équations [4, 11]. Le système à résoudre peut correspondre à un jeu d'équations simple, lorsqu'est considéré l'équilibre thermodynamique, ou à un ensemble plus complexe d'équations différentielles, lorsqu'est implémentée la limitation cinétique de dissolution/précipitation et/ou adsorption/désorption. Un code géochimique sera défini pour traduire tous les mécanismes susceptibles de se mettre en place. Pour le transfert des solutés (relargage en condition dynamique avec écoulement de l'eau), ce code géochimique sera couplé avec un module de transport prenant en compte la convection par l'eau et les phénomènes de dispersion dans un milieu poreux.

Le LEHNA dispose aujourd'hui des outils nécessaires pour construire ce code géochimique et son couplage avec les modules d'écoulement. En effet, plusieurs chercheurs et notamment les encadrants sont utilisateurs avertis du code de calcul PHREEQC [11]. Ce dernier permet d'implémenter des bases de données concernant les équations thermodynamiques et les valeurs de constantes à l'équilibre. Ce code dispose même de sous-modules pour le calcul des cinétiques de dissolution et donne la possibilité de programmer soi-même tout type de cinétique (programmation en basic). Cet outil sera sans doute considéré dans un premier temps pour la mise au point du code géochimique. Il comprend une fonction transport simplifiée qui permet de simuler les expérimentations en colonne de laboratoire. De plus, le LEHNA a aussi à sa disposition un logiciel HP1 dédié au couplage écoulement/géochimie. Il résulte du regroupement entre Hydrus 1D [12] et PHREEQC [11] pour permettre la résolution des équations différentielles de Richard (écoulements) et des équations de transfert de solutés (aspect géochimique) permettant la modélisation des transferts en conditions d'écoulements non saturés et transitoires.

Le travail de thèse proposé repose donc sur l'utilisation de ces outils en vue de la modélisation des résultats expérimentaux obtenus en batchs (réacteurs fermés) et en colonnes de laboratoire. Cela permettra d'identifier les mécanismes impliqués. L'outil HP1 sera utilisé, par la suite, pour comprendre et prédire en conditions plus complexes d'écoulements et plus réalistes (écoulements complexes et transitoires) les relargages des polluants par les résidus miniers. Ces compréhensions et prédictions seront nécessaires pour gérer au mieux ces terres polluées.

Caractère innovant et perspectives d'application

Ce sujet présente un caractère innovant au sein du LEHNA. Le laboratoire a déjà travaillé sur des matériaux complexes multicontaminés et regardé dans quelles conditions les polluants peuvent être mobilisés. Cependant, l'intérêt du sujet se trouve dans l'avancement des connaissances sur les cinétiques géochimiques et le couplage avec le transfert de l'eau. Le travail sur les déchets miniers permet d'étudier cela dans une matrice où les mécanismes géochimiques principaux sont connus et prépondérants. Dans ce sujet, l'idée est d'adapter et développer les outils et méthodes scientifiques du LEHNA pour l'identification et la modélisation des mécanismes de relargage de polluants dans l'environnement, sur des matrices de sols déjà polluées.

Cette approche est nouvelle et prometteuse en termes de perspectives d'application. Elle permettra directement une aide quant à la gestion des déchets miniers en métropole, en Guyane, en Nouvelle-Calédonie, etc. Mais si les méthodes, approches et outils de modélisation sont développées dans le contexte de résidus miniers, ils pourront être employés pour toute source de pollution potentielle. À titre d'exemple, les résidus d'assainissement pluvial et résidus sédimentaires présents en fond de bassin d'infiltration sont aussi une source de pollution potentielle. Effectivement, les polluants issus des eaux pluviales sont accumulés dans ces matrices et susceptibles d'être relargués en cas de changement drastique des conditions d'équilibre (accident, renversement d'un camion avec son chargement de liquides acides, etc.). Le relargage potentiel des polluants de ces matrices déjà polluées pourra être aussi étudié par le biais des outils mis au point dans le cadre de cette étude.

Collaborations envisagées

Pour cette étude, diverses collaborations sont envisagées, dont certaines sont déjà actives. Le sujet a tout d'abord été élaboré suite à la collaboration naissante avec le CMLR, SMI et la mise en évidence des potentialités de développement des outils alloués à l'étude de la (dé)sorption des polluants sur les sols sains dans un contexte de relargage des polluants. Ces collaborations permettront de disposer de jeux de données de suivi des drainages miniers acides sur le terrain (avec en particulier un site suivi depuis plusieurs années, Mont Isa, Queensland, Australia), ainsi que des données issues d'expérimentations en batchs et en colonnes de laboratoire dans le cadre de la thèse de Bronwen Forsyth. Le LEHNA développera ce travail avec les collègues actuellement associés à un projet EC2CO du CNRS : le LGCIE (Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale) à l'Insa de Lyon, pour leur compétences sur les déchets et leur comportement à la lixiviation, et l'Institut de recherche en Mines et Environnement à l'Université Québec Abitibi-Témiscamingue. Ce travail devra permettre également de poursuivre les collaborations avec le LTHE (Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, Grenoble) sur les questions de modélisation de transfert réactif dans différents contextes. Les collaborations sont listées pour chacun des volets envisagés dans l'étude (tableau 1).

Tableau 1 : Les différentes collaborations envisagées

Expérimentation, chimie et géochimie	Connaissances géologiques et modélisation	Bases de données
<ul style="list-style-type: none"> • LEHNA - TPE : Cécile DELOLME et Laurent LASSABATERE • CMLR, SMI : Bronwen FORSYTH, Mansour EDRAKI • LTHE : Lorenzo SPADINI • INSA, LGCIE : Vincent CHATAIN, Mathieu GAUTIER 	<ul style="list-style-type: none"> • BRGM : Bureau des Ressources Géologiques et Minières • LTHE : Lorenzo SPADINI • ISTERRE : Laurent CHARLET • INSA, LGCIE : Denise BLANC 	<ul style="list-style-type: none"> • BRGM, INERSI et GEODERIS : inventaire des résidus miniers présents sur le territoire Français, méthodologie spécifique d'inventaire et de classification des résidus • DREAL et DDT : pôle de compétence après-mine, PAC, PPRM • CMLR, SMI : Mansour EDRAKI, Thomas BAUMGARTL

Bibliographie

1. Durand, R., *Un siècle dans les mines de Savoie* 2010: Editions GAP. 288.
2. Edraki, M., et al., *Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia*. Applied Geochemistry, 2005. **20**: p. 785-805.
3. EDYTEM, L., *Exploitations Minières passées et présentes, Impacts environnementaux et sociétaux*, C.J. CARTIER, Editor 2013: Le Bourget du Lac, Savoie. p. 38.
4. Sigg, L., W. Stumm, and P. Behra, *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, Paris : Masson. 1992.
5. Lottermoser, B.G. and P.M. Ashley, *Tailings dam seepage at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia*. Journal of Geochemical Exploration, 2005. **85(3)**: p. 119-137.
6. Forsyth, B., et al., *Contaminant release from sulfidic mine tailings - column experiments and geochemical modelling*. Enviromine 2013, 2013.
7. Köhne, J.M., S. Köhne, and J. Šimůnek, *A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport*. Journal of Contaminant Hydrology, 2009. **104(1-4)**: p. 36 - 60.
8. Köhne, J.M., S. Köhne, and J. Šimůnek, *A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport*. Journal of Contaminant Hydrology, 2009. **104(1-4)**: p. 4 - 35.
9. Šimůnek, J., et al., *Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone*. Journal of Hydrology, 2003. **272(1-4)**: p. 14-35.
10. Limousin, G., et al., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied Geochemistry, 2007. **22(2)**: p. 249-275.
11. Parkhurst, D.L. and C.A.J. Appelo, *User's guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations: Water Resources Investigations*. 1999.
12. Šimůnek, J., M.T. van Genuchten, and M. Sejna, *Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes*. Vadose Zone Journal, 2008. **7(2)**: p. 587-600.