



Pollution par l'arsenic et les traitements mis en oeuvre : exemples comparés des sites de Chéni et de Salsigne

André Burnol EPI/BGE

Plan :

- Problématique environnementale posée par l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Chéni
- Compréhension des processus réactionnels:
 - Spéciation de l'arsenic
 - Transport réactif de l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Salsigne
- Comparaison des 2 sites : quel traitement choisir et sur quels critères ?

Problématique environnementale

- > L'arsenic est un élément fréquent dans les sols de subsurface (co-précipité avec les sulfures ou sorbé aux oxy-hydroxydes de fer)**
- > Sa chimie est spécifique, ce métalloïde ne se comporte pas comme les autres polluants métalliques la plupart cationiques : soit anionique As(V), soit neutre As(III)**
- > Les cas de dépollution sont de plus en plus nombreux en France. Présence notable dans le Massif central.**
- > A noter que l'arsenic est à l'origine des plus graves contaminations actuelles dans le monde asiatique (Bangladesh, Inde, Vietnam ...)**

Quels impacts de l'As sur l'homme ?

- > Intoxication par inhalation de poussières (ex. de Salsigne)**
- > Intoxication par la consommation régulière d'eaux contaminées (seuil OMS abaissé de 50 à 10 µg/L)**
- > Intoxication par l'ingestion de végétaux ou d'animaux contaminés ...**

Plan :

- Problématique environnementale posée par l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Chéni
- Compréhension des processus réactionnels:
 - Spéciation de l'arsenic
 - Transport réactif de l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Salsigne
- Comparaison des 2 sites : quel traitement choisir et sur quels critères ?

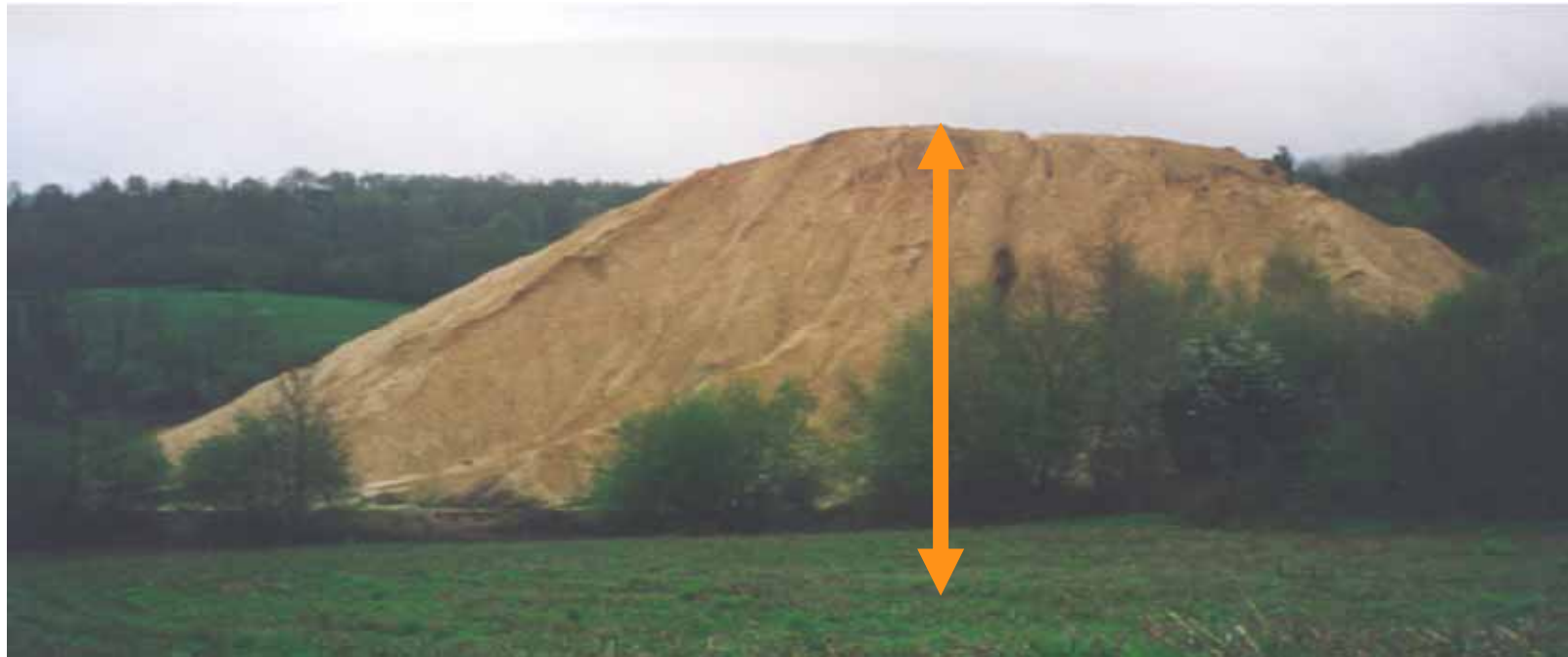
Le site
de Chéni

Le site de
Chéni près de
Limoges en
2006 :

1 terril,
3 terrasses,
rivière Isle

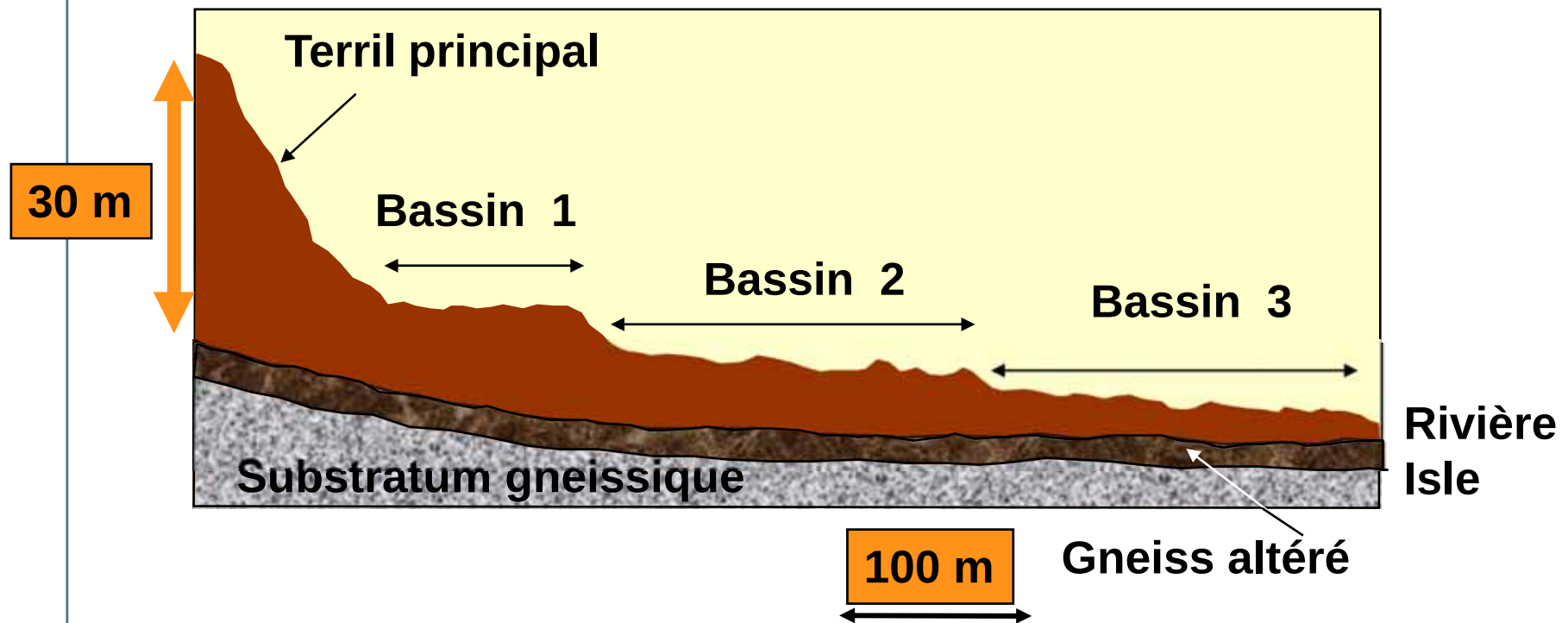


Terril de l'ancienne mine d'Or de Chéni avant 2006



Environ 30m

Coupe schématique du site : Modèle 2D



Le site

> Matériau fin (granulométrie moyenne ~60 µm)

- 525 000 t à 6-7 g/kg de As en moyenne
- Minéraux principaux
 - quartz (environ 70-80%)
 - aluminosilicates de type mica et argiles (10% illite, smectite, kaolinite, chlorite)
 - aluminosilicates de type feldspath (env 5%)
- Autres minéraux
 - sulfures 5% (pyrite et arsénopyrite = source primaire As)
 - sulfates (gypse et epsomite)
 - carbonates (calcite, dolomie) <1%
 - Oxydes de fer
- Zones réduites et oxydées

> Pollution

- Forme particulaire dans les eaux de surface
- Forme aqueuse dans la nappe superficielle sous le tas, en relation dynamique avec la rivière Isle

Résultats de l'érosion des stériles miniers



Résultats de l'érosion des stériles miniers



Dépôts d'oxyhydroxydes de fer



terrasse n°2 inondée



stériles miniers

Moyens d'étude des eaux sur le site de Chéni

> Pluviomètres

> Cases lysimétriques

- Acquisition de percolats (Zone non saturée)
 - Oxydation
 - Développement bactérien

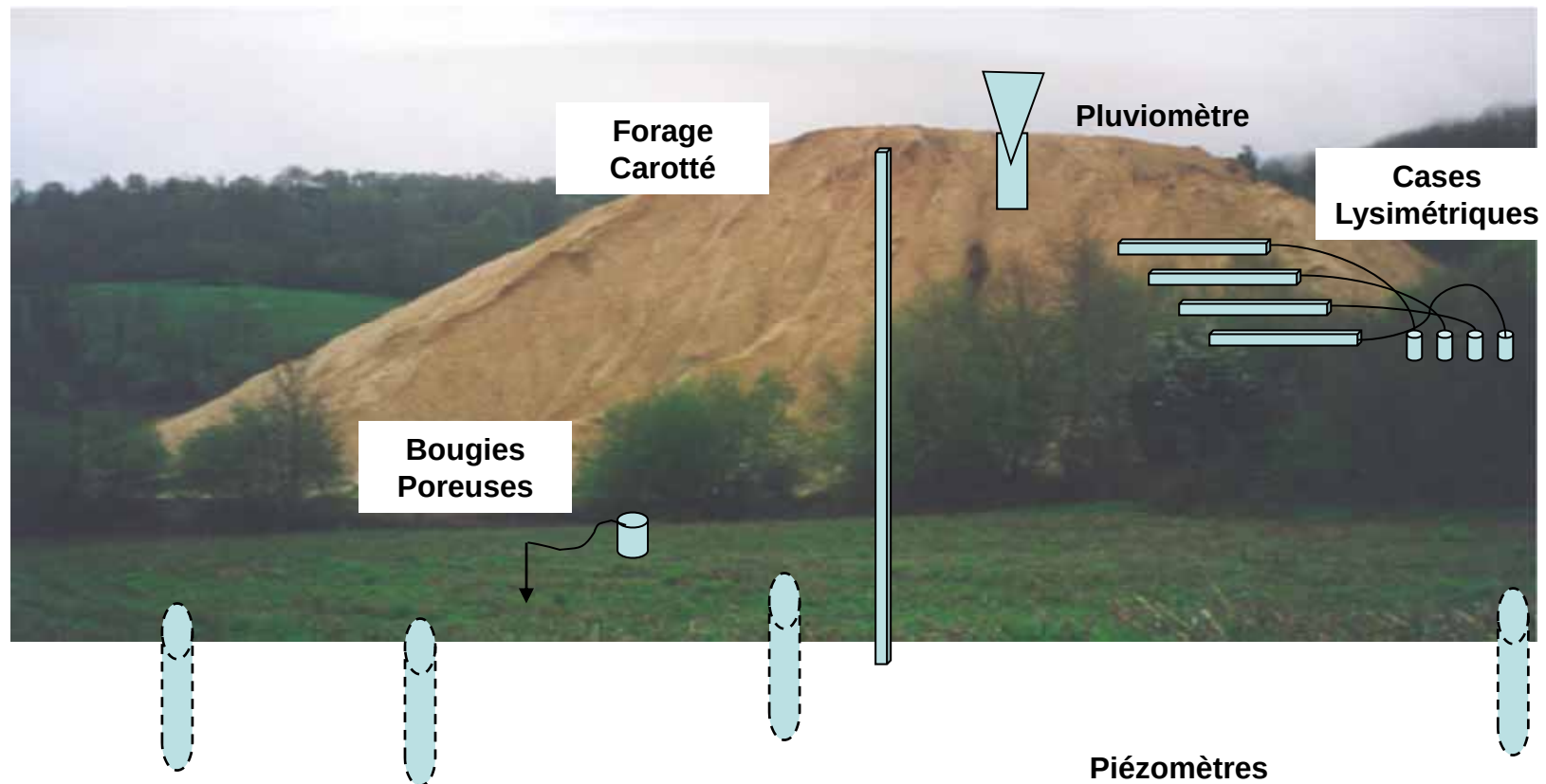
> Bougies poreuses

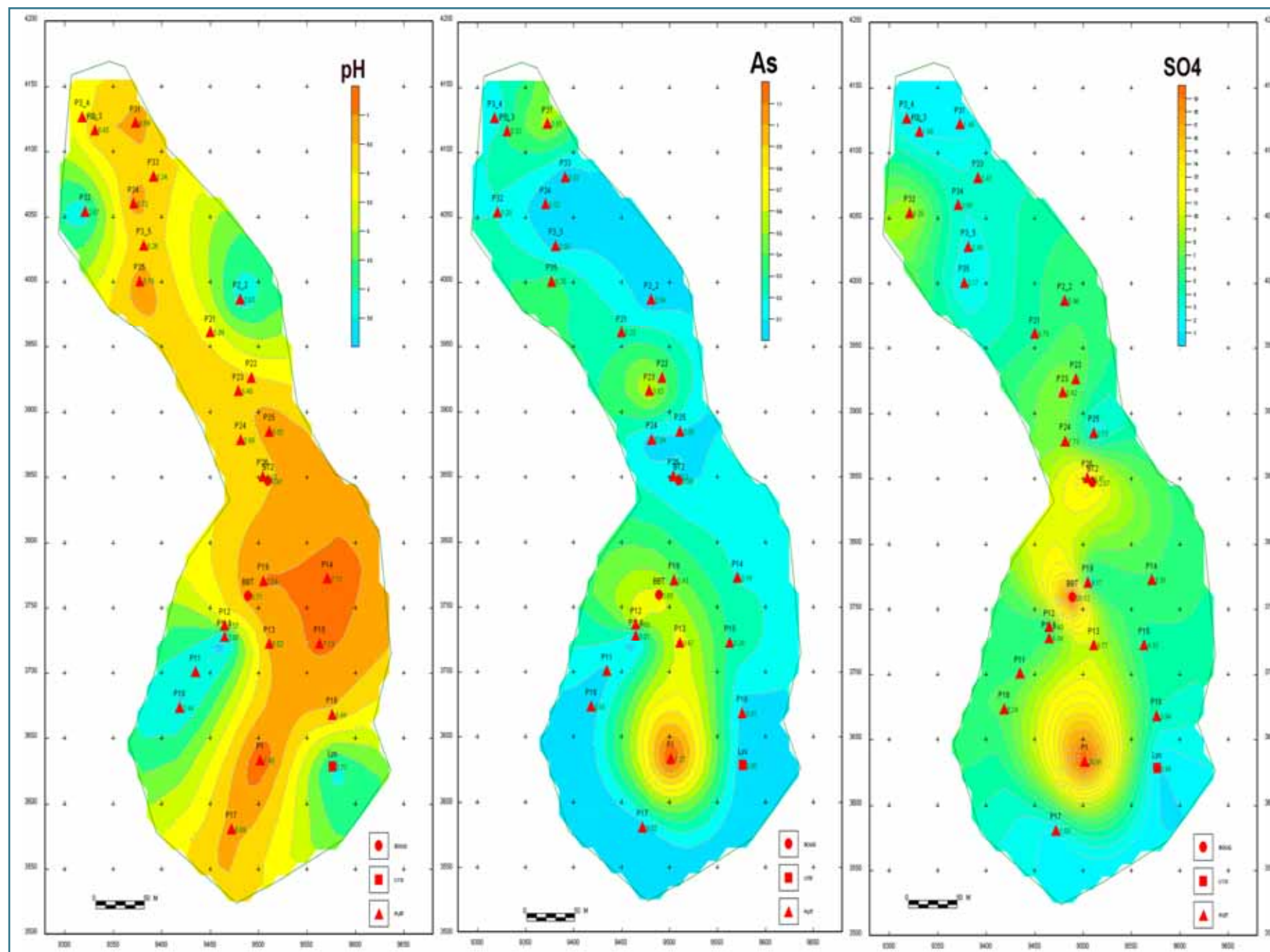
- Eau des sols (Zone saturée & non saturée très humide)
 - bonne représentativité des eaux

> Piézomètres

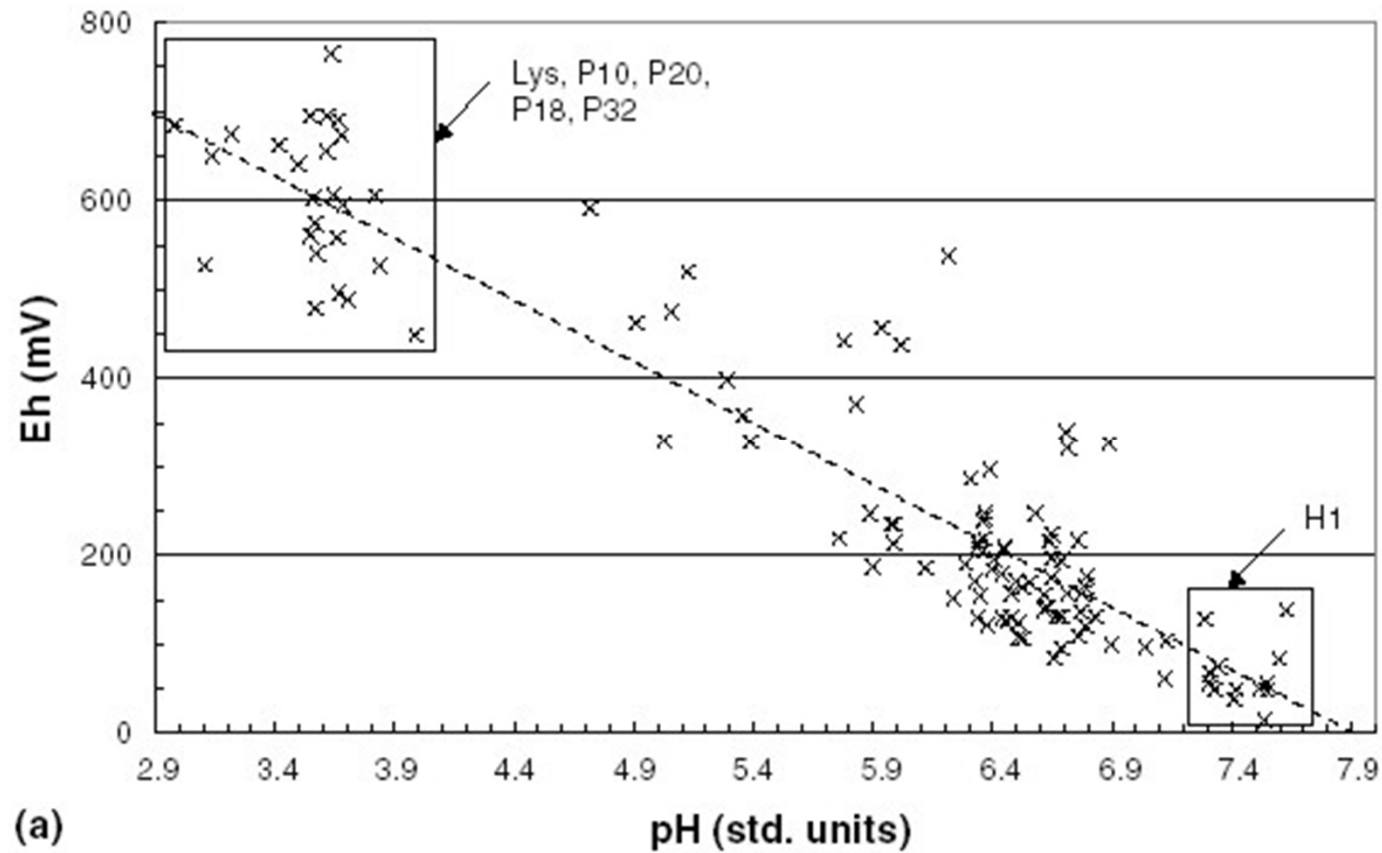
- Surveillance d'une nappe (Zone saturée)

Instrumentation





Eh versus pH



Chimie très contrastée :

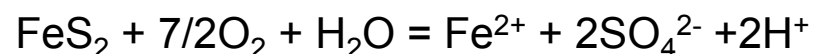
eaux acides et oxygénées

eaux neutres et réduites

Mécanismes réactionnels primaires

> Oxydation : pyrite, arsénopyrite (avec cinétique !)

- Pyrite



- Arsénopyrite



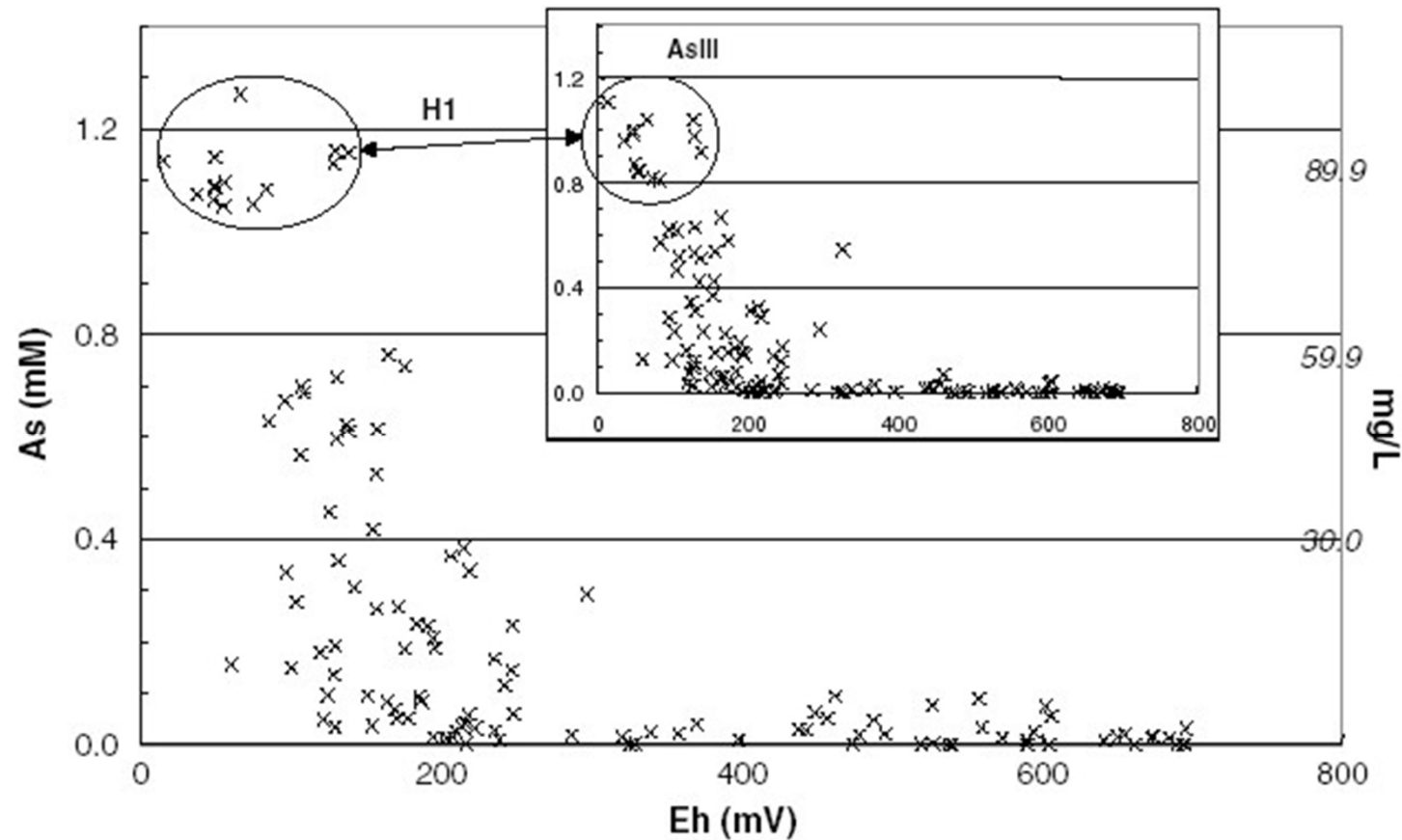
=> **acidification et précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$**

> Précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphes avec une grande surface réactive => Adsorption As

> Dissolution des silicates



Chimie du polluant majeur : As



Toxicité et mobilité As(III) >> As(V)

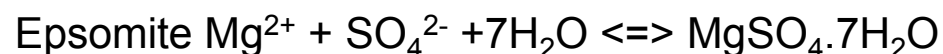
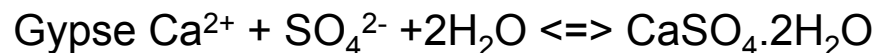
Teneur moyenne As tot aqueux : 22 mg/l

Min = 50 µg/l

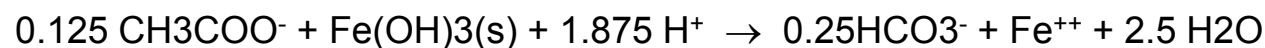
Max = 95 mg/l = 10 000 x Norme (10 µg/l)

Mécanismes réactionnels secondaires

> Précipitation de sulfates



> Réduction biotique ou abiotique en anaérobie d'oxydes de fer(III) amorphes riches en As(V)



> Réduction biotique ou abiotique de As(V) en As(III)

- Présence démontrée de bactéries ferri-réductrices (BFR) mais aussi de bactéries qui respirent As(V)
- Réaction biotique inverse aussi possible (bactéries *Thiobacillus Arsenovorens* trouvées sur le site de Chéni)

Autres polluants

Elément µg/l	Min	Moyenne	Max	Norme
Al	<30	2450	101000	200
As	50	22530	95000	10
Cd	<2	1.5	18	1
Cu	<2	34	1250	20
Fe	70	24150	141000	100
Mn	38	5620	40000	50
Ni	<5	137	1006	20
Pb	<2	0.9	8	10
Zn	<5	417	7183	500

/ norme potabilité

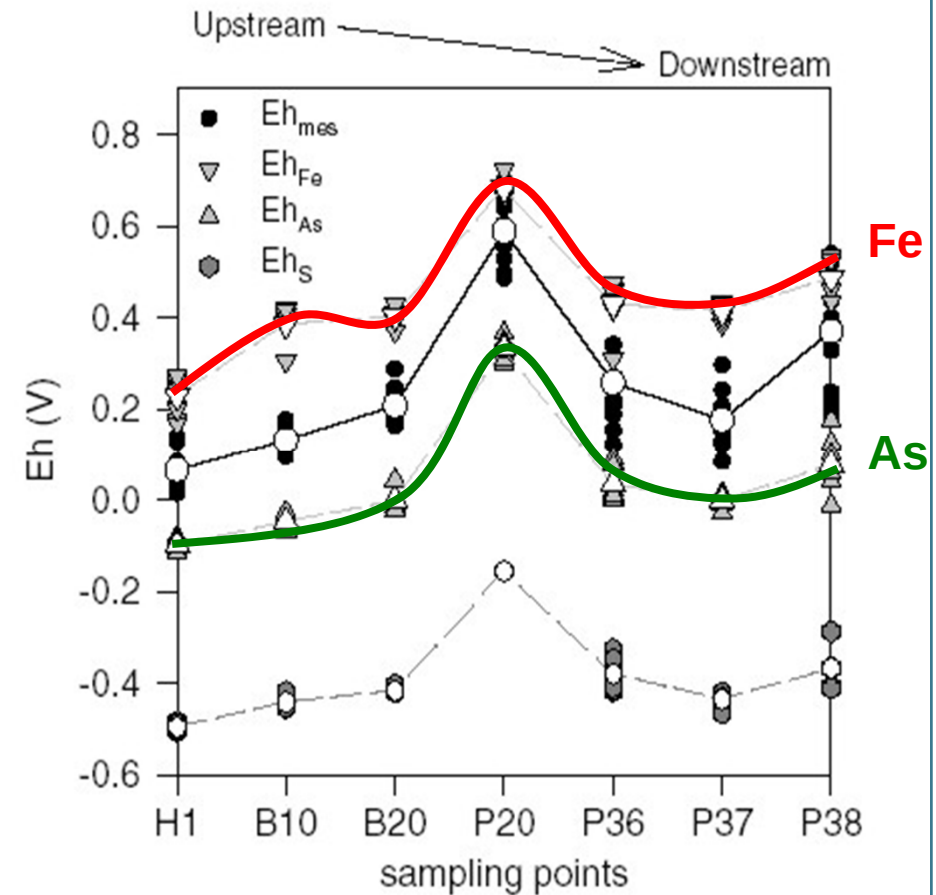
Le potentiel redox d'une eau

**Une grandeur complexe
résultant de l'équilibre entre
plusieurs couples redox**

**A Chéni, le Eh mesuré est
compris entre les potentiels liés
au Fe et à l'As.**

Fe(II)/Fe(III) couple rapide

**As(III)/As(V) couple lent mais
activé par les bactéries.**



Références

> Publication scientifique

- F. Bodénan, P. Baranger, P. Piantone, A. Lassin, M. Azaroual, E. Gaucher, G. Braibant: **Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif-Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signature** *Applied Geochemistry* 2004, 19:1785–1800
- Battaglia-Brunet F, Dictor M, Garrido F, Crouzet C, Morin D, Dekeyser K, Clarens M, Baranger P: **An arsenic(III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors.** *Journal of Applied Microbiology* 2002, **93**:656-667

> Rapport public BRGM (<http://infoterre.brgm.fr/>)

- Analyse du transfert de l'arsenic sur un ancien site minier (site de Chéni) : approche bio-hydrogéochimique. Rapport final. RP-52504-FR (2003)

> Projet transpol (INERIS) sur Chéni

- http://transpol.ineris.fr/resdocligne_cr2_site.php

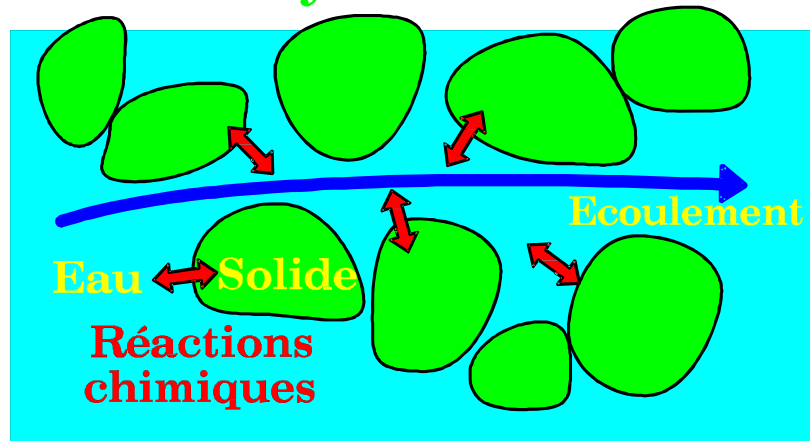
Plan :

- Problématique environnementale posée par l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Chéni
- Compréhension des processus réactionnels:
 - Spéciation de l'arsenic
 - Transport réactif de l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Salsigne
- Comparaison des 2 sites : quel traitement choisir et sur quels critères ?

**Un outil pour la compréhension
du transfert de l'arsenic :**

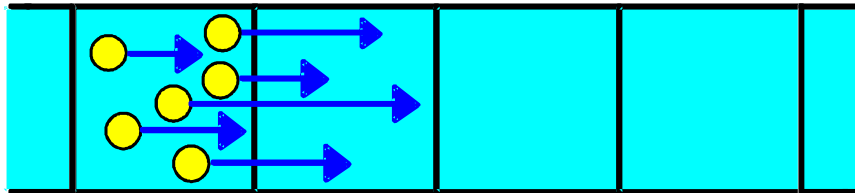
Les modèles numériques de transport réactif

Le système réel

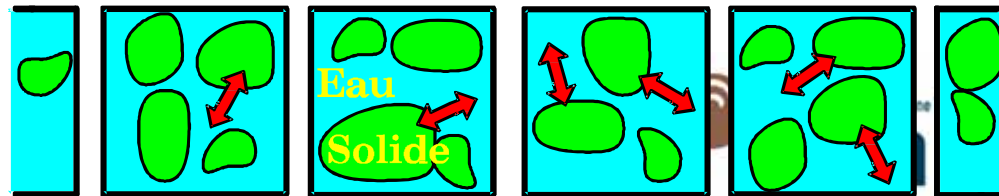


LE COUPLAGE TRANSPORT-CHIMIE

Transport



Réactions chimiques



La modélisation numérique : couplage géochimie/transport

> **Géochimie :**

- spéciation en solution
- équilibre avec des solides et des gaz
- réactions de complexation de surface et d'échange d'ions
- cinétique réactionnelle

> **Transport :**

- En Zone Non Saturée (ZNS)
- En Zone saturée
- Par advection/dispersion
- Par diffusion

> **Couplage chimie/transport pour simuler le transfert de l'As**

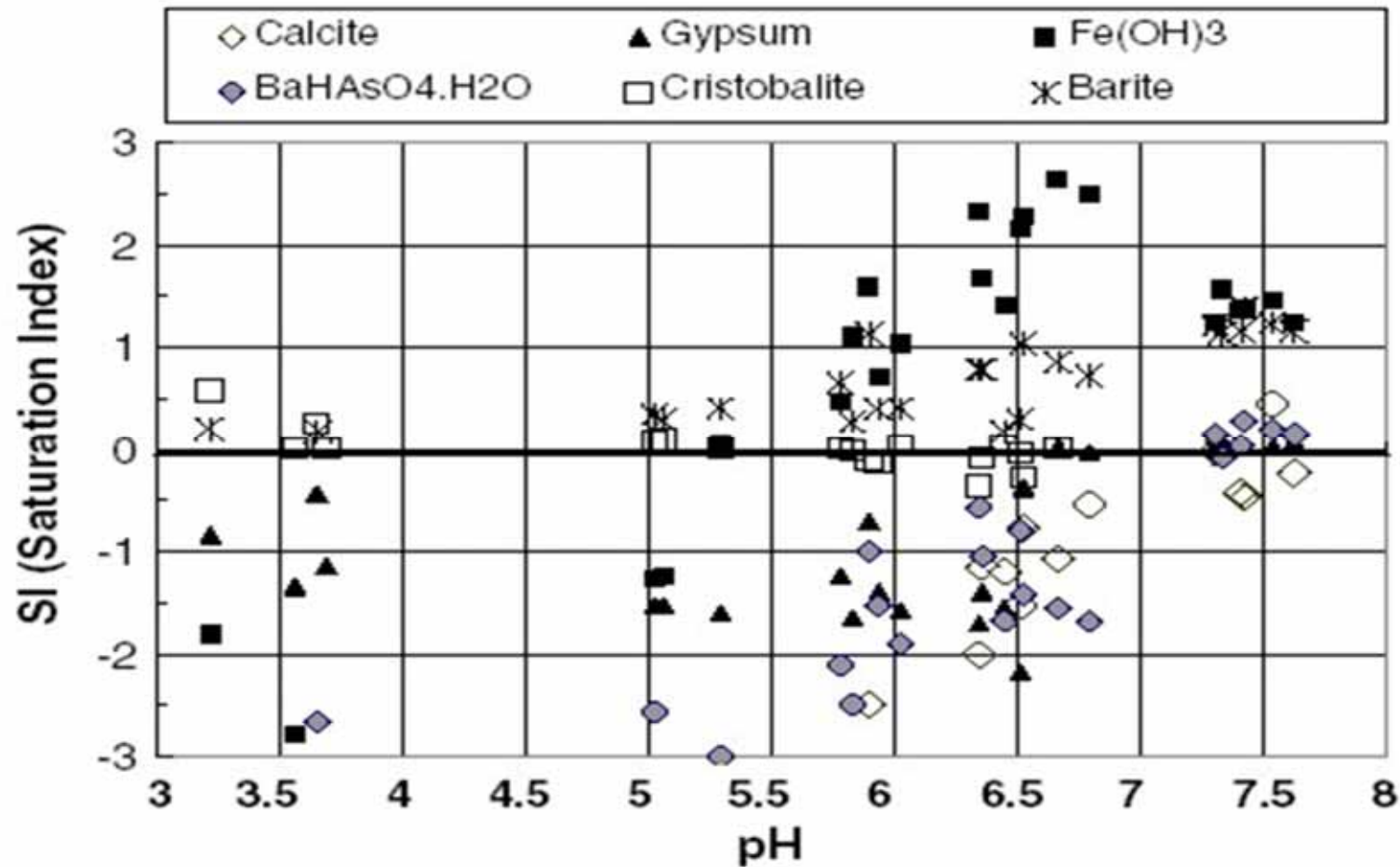
Spéciation de l'As

- > La spéciation de l'As est déterminante pour sa mobilité
- > As(III) neutre => moins d'affinité pour les surfaces des solides surtout en présence d'ions compétiteurs (carbonates, sulfates, silicates ...)
- > As(V) chargé négativement => plus d'affinité pour les surfaces des solides, e.g. pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe (ferrihydrite)
- > As(V) complexé par Fe => précurseur des oxydes de Fe riche en As

Utilisation du code PHREEQC: Spéciation

	Acidic water (E_h 488 mV, pH 3.71)		Intermediate water (E_h 219 mV, pH 5.76)		'Reduced' water (E_h 67 mV, pH 7.31)	
	Molality	%	Molality	%	Molality	%
<i>Ca</i>						
Ca^{2+}	4.5E-03	78.5	2.2E-03	84.3	1.4E-02	87.6
$CaSO_4(aq)$	1.2E-03	21.5	3.8E-04	14.7	1.8E-03	11.4
<i>Fe(II)</i>						
Fe^{2+}			3.1E-05	57.9	6.0E-06	59.7
$FeHCO_3^+$			1.6E-05	28.7	2.8E-06	28.1
$FeSO_4(aq)$			7.2E-06	13.3	1.0E-06	10.2
<i>Fe(III)</i>						
$Fe(AsO_4)_2^{3-}$			–	–	8.6E-05	60.7
$Fe(OH)_3(aq)$			2.0E-04	18.1	4.7E-05	33.2
$Fe(OH)_2^+$	4.6E-05	37.2	8.5E-04	76.8	7.4E-06	5.2
$FeAsO_4(aq)$	2.8E-05	22.6	4.9E-05	4.4	–	–
$FeOH^{2+}$	4.5E-05	36.4				
<i>As(III)</i>						
$As(OH)_3(aq)$	8.0E-06	100.0	2.9E-04	100.0	1.0E-03	98.9
$H_2AsO_3^-$	–	–	–	–	1.2E-05	1.1
<i>As(V)</i>						
$H_2AsO_4^-$	7.4E-07	2.4	–	–	–	–
$FeAsO_4(aq)$	2.8E-05	91.2	4.9E-05	98.9	–	–
$Fe(AsO_4)_2^{3-}$	–	–	–	–	8.6E-05	91.9
AsO_3F^{2-}	–	–	–	–	1.1E-05	5.9
$FeHASO_4^+$	1.7E-06	5.5				

Saturation vis-à-vis de certains minéraux



Modélisation PHREEQC

```
> Title Interaction avec la roche
> Solution 1
> EQUILIBRIUM_PHASES 1
> CO2(g)          -3.4
> Quartz          0.0      1.0
> Kaolinite       0.0      1.0
> Microcline      0.0      0.5
> Albite(low)     0.0      0.5
> Calcite         0.0      0.01
> Dolomite        0.0      0.01
> As-Pyrite       0.0      1.0
> ferrihydrite    0.0      0.0
> Gypsum          0.0      0.0
> SURFACE 1
> # surface couplée au minéral, sites/mol m2/mol
> Hfo_wOH        ferrihydrite 0.1 5.28e4
> -equil 1
> save solution 1
> End
> title Oxygénation / Précipitation
> use solution 1
> use equilibrium_phases 1
> REACTION
> O2      1          10 moles in 50 steps
> End
```

Résultats modèle géochimique (0D)

pH	Ferrihydrite	As Ads	As Sol	Fe Sol	SO4 Sol
3,11	0,00E+00	0,00E+00	4,12E-03	3,95E-02	3,61E-01
3,03	9,78E-01	8,67E-02	8,01E-06	6,44E-02	6,11E-01

- > L'oxydation du système explique les pH acides
- > La précipitation de Ferrihydrite permet l'adsorption de As (diminution d'un facteur 500)
- > Problème :
 - Teneur en Fe élevée et pH acide

Le type de modèle utilisé va directement conditionner la quantité des connaissances et des informations à acquérir sur le système

Quantité des connaissances et des informations à acquérir

Hydro-Transport + modèle de spéciation pour l'ensemble des espèces chimiques

Hydro-Transport + coefficient de retard pour un polluant

Hydro-Transport seuls (traceur parfait)



**L'approche couplée hydrogéochimique
(transport réactif) en 1D, 2D ou 3D :**

code hydro-transport + code géochimique

Quelques exemples de codes US :

USGS : PHREEQC-1D, PHAST(2D-3D)

LBNL : TOUGHREACT

et en France :

ENSMP : HYTEC(2D)

BRGM : MARTHE-SCS ...

Différents types de couplage

*Modèle couplé hydrogéochimique = **Code**
hydro-transport + **code géochimique***

Couplage séquentiel = résolution « séparée » des équations de transport et de chimie

- * Non itératif (**S**equential **N**on-**I**terative **A**pproach)
PHAST, MARTHE/SCS ...

- * Itératif (**S**equential **I**terative **A**pproach)
HYTEC, TOUGHREACT ...

Couplage implicite = résolution « simultanée » des équations de transport et de chimie

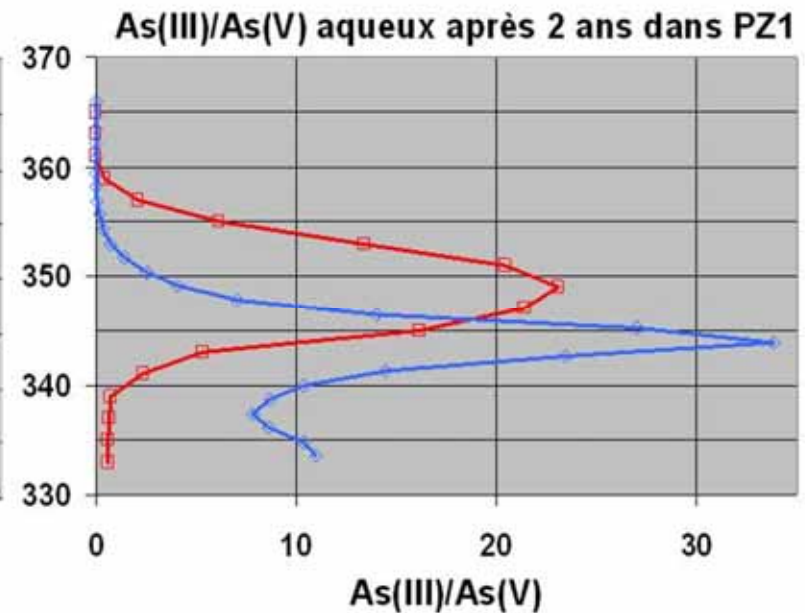
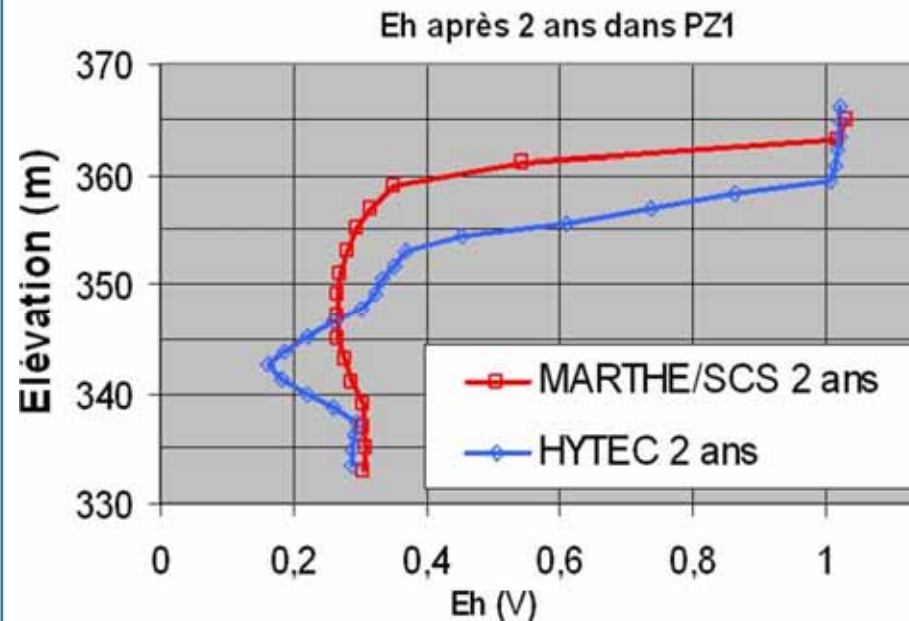
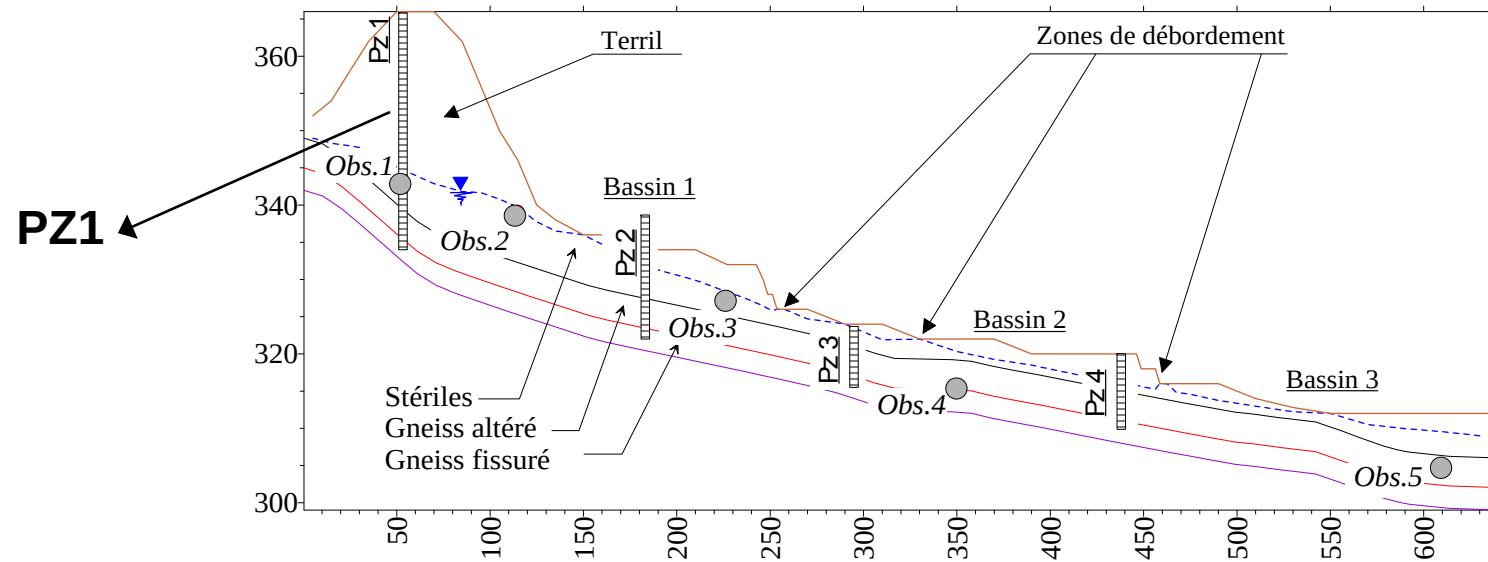
SPECIFICITES DU MODELE HYDRO :

- Zone **non-saturée** simulée par Marthe-SCS (pas Hytec)
- Pas de « vrai » diphasique
- Recharge **annuelle** (**non mensuelle** cyclique) et sans débordement

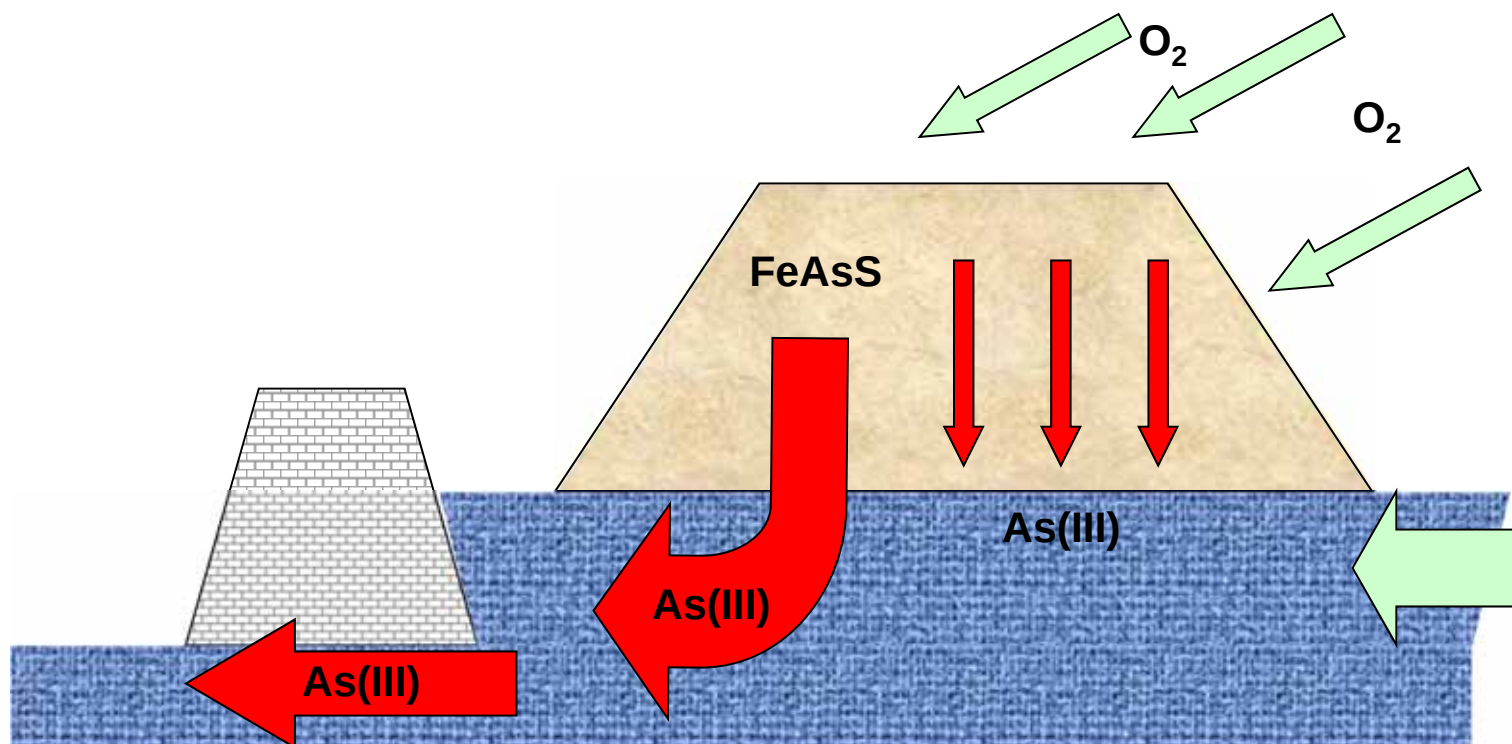
SPECIFICITES DU MODELE GEOCHIMIQUE :

- Cinétique** de dissolution de l'Arsénopyrite
- Equilibre en phase aqueuse d'**O₂** et de **CO₂** atm.

Résultat modèles couplés 2D



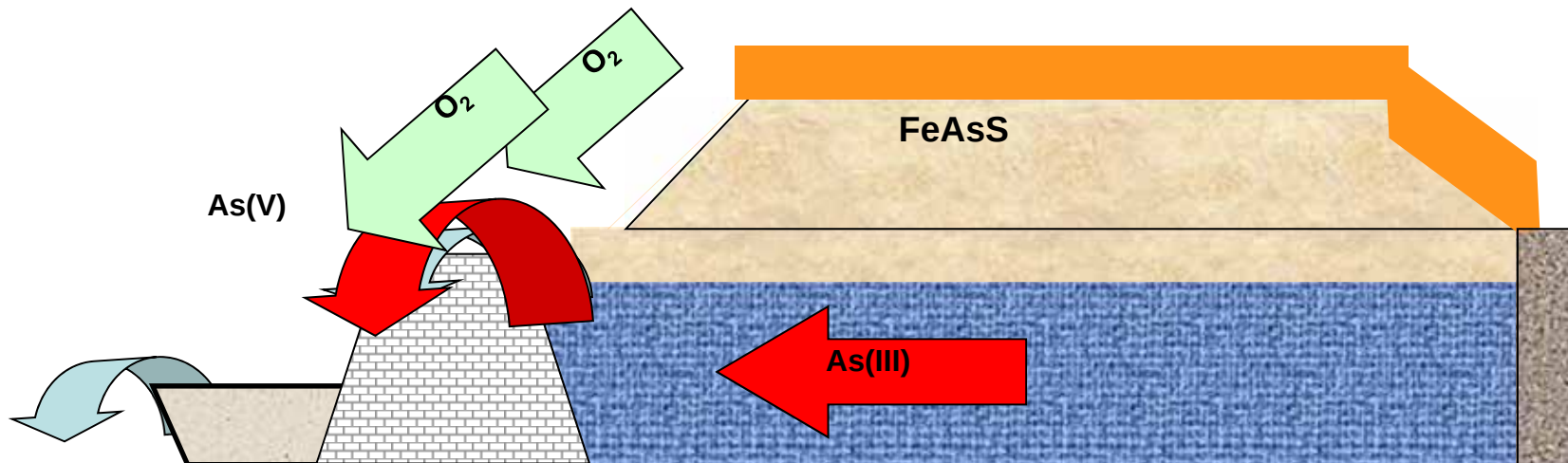
Résumé de la situation passée (avant 2006)



La modélisation outil pour le dimensionnement de la remédiation

> A Chéni, actions possibles :

- Remodelage du terriil avec ajout de terres excavés
- Drainage Amont de la nappe => limite le flux d'eau contaminée par As(III) à traiter
- Confinement du tas => limite l'oxydation des phases dont FeAsS et pyrite arsénisée
- Barrière aval avec cascade à l'air libre => oxydation de la solution et d'As co-précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-As(V)}$
- Passage dans une barrière perméable réactive (BPR) => sorption de As(V) sur l'alumine



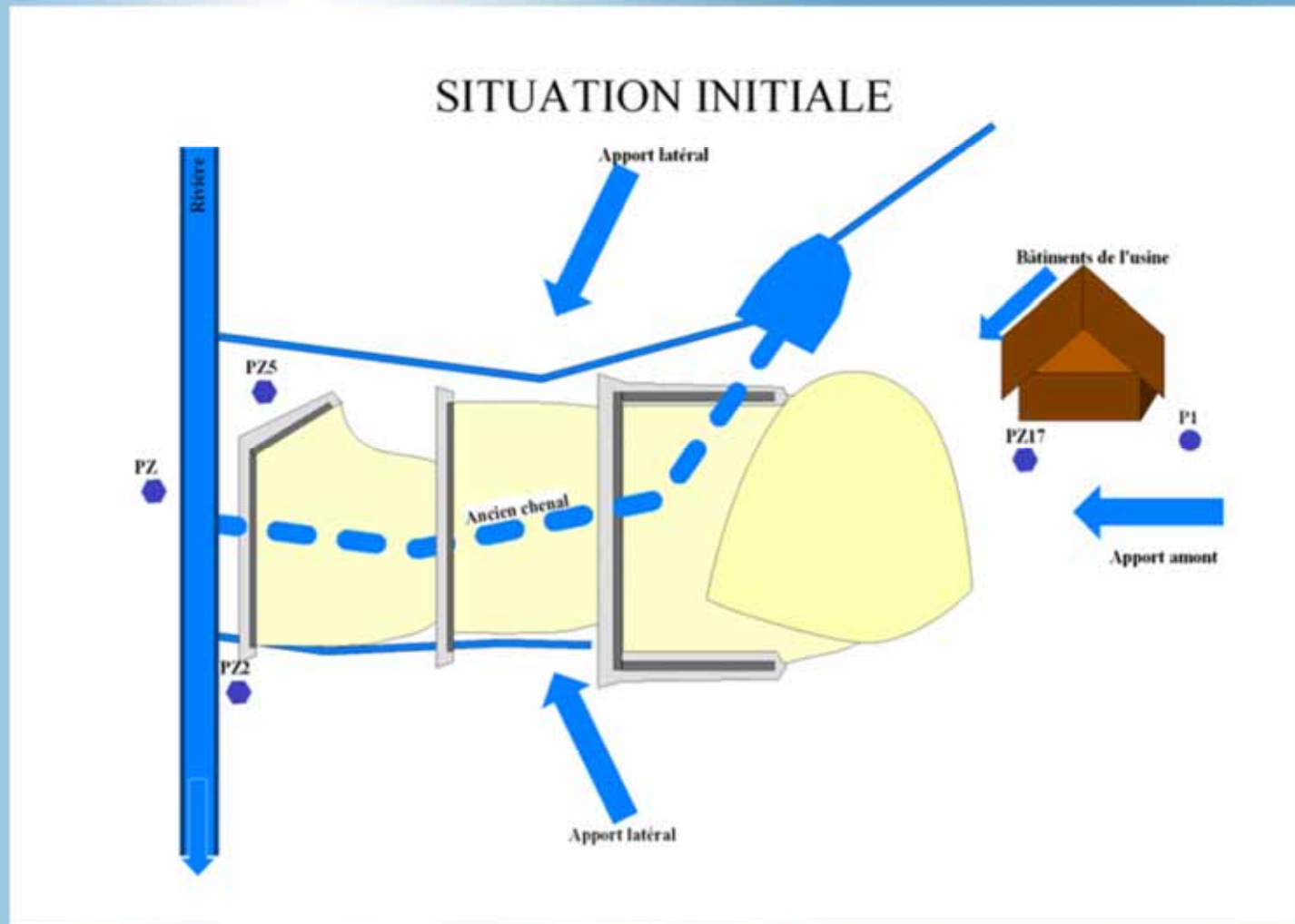
Conclusion

- **L'acquisition d'une chimie complète (majeurs, traces, minéraux) permet :**
 - de modéliser le système initial pour le comprendre
 - d'envisager des scénarios
 - de dimensionner des ouvrages passifs de dépollutions

Actions actuelles sur le site de Chéni

- > **Mandataire judiciaire gérant la liquidation de la société Chéni S.A.**
- > **Arrêt préfectoral de 2005 visant à la réhabilitation du site et programme de surveillance associé**
 - Terril et terrasses
 - Arasement et confinement (seuil choisi : 6 g/kg)
 - Tranchée drainante pour abaisser le niveau de la nappe en amont hydraulique
 - Mise en place d'un système de traitement passif : bassin d'aération + barrière perméable réactive (BPR)
 - Etang
 - assèchement
 - Sols pollués dans l'enceinte de l'usine et dans l'environnement proche
 - Excavation et apport terre végétale
 - Elimination en centre d'enfouissement des terres les plus polluées et mélange des terres restantes avec le terril pour remodelage (dôme)
- > **Maitrise d'œuvre – ANTEA (2007-2008)**

M. OE DES TRAVAUX DE REHABILITATION DU SITE DE CHENI



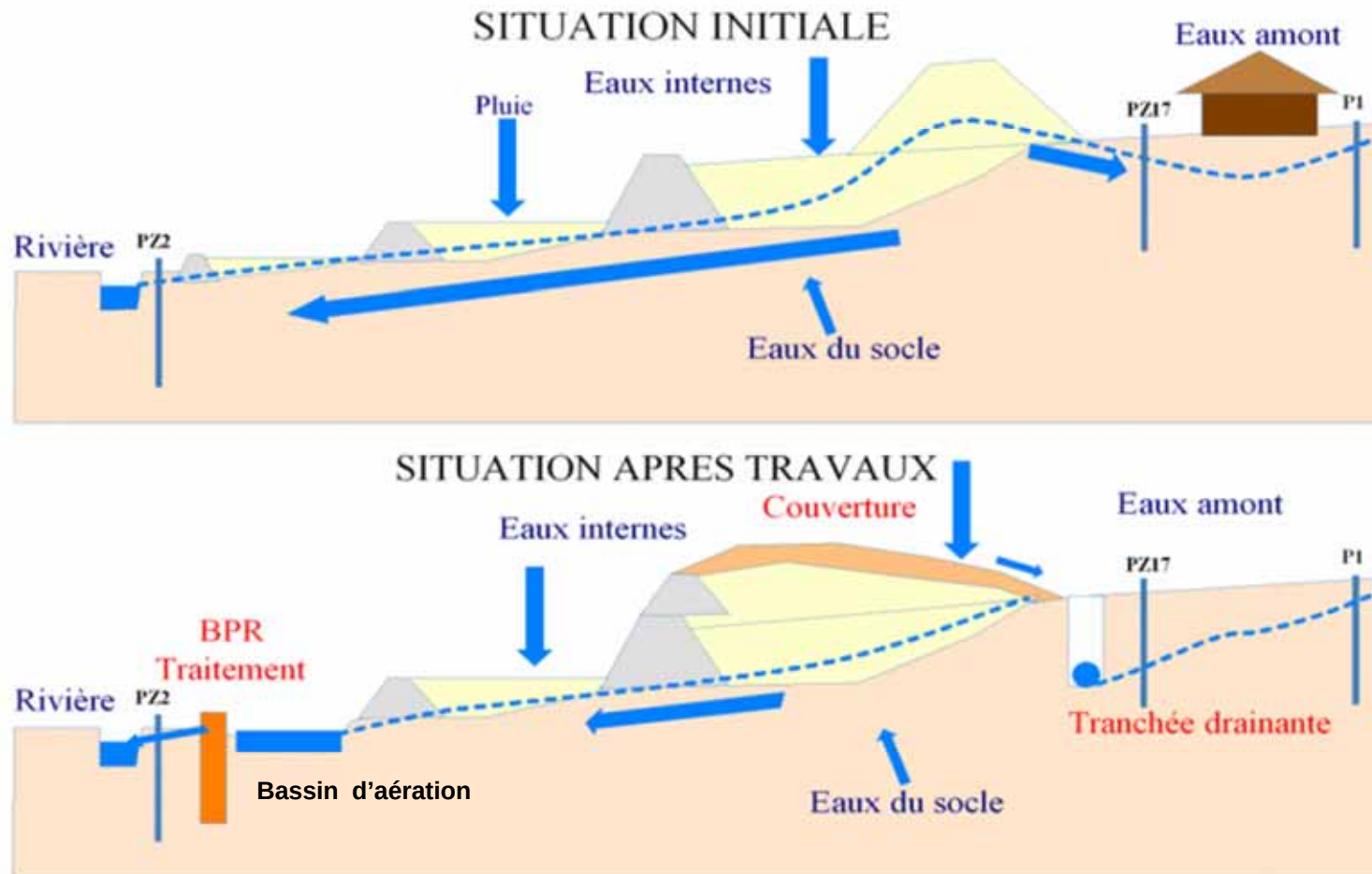
M. OE DES TRAVAUX DE REHABILITATION DU SITE DE CHENI



Objectif principal: réduire les entrées d'eau pour faciliter la mise au point de la BPR.



M. OE DES TRAVAUX DE REHABILITATION DU SITE DE CHENI





**Terril en 2006 avant
réhabilitation**



Dôme en 2007 après excavation et remodelage

Barrière perméable réactive (BPR)

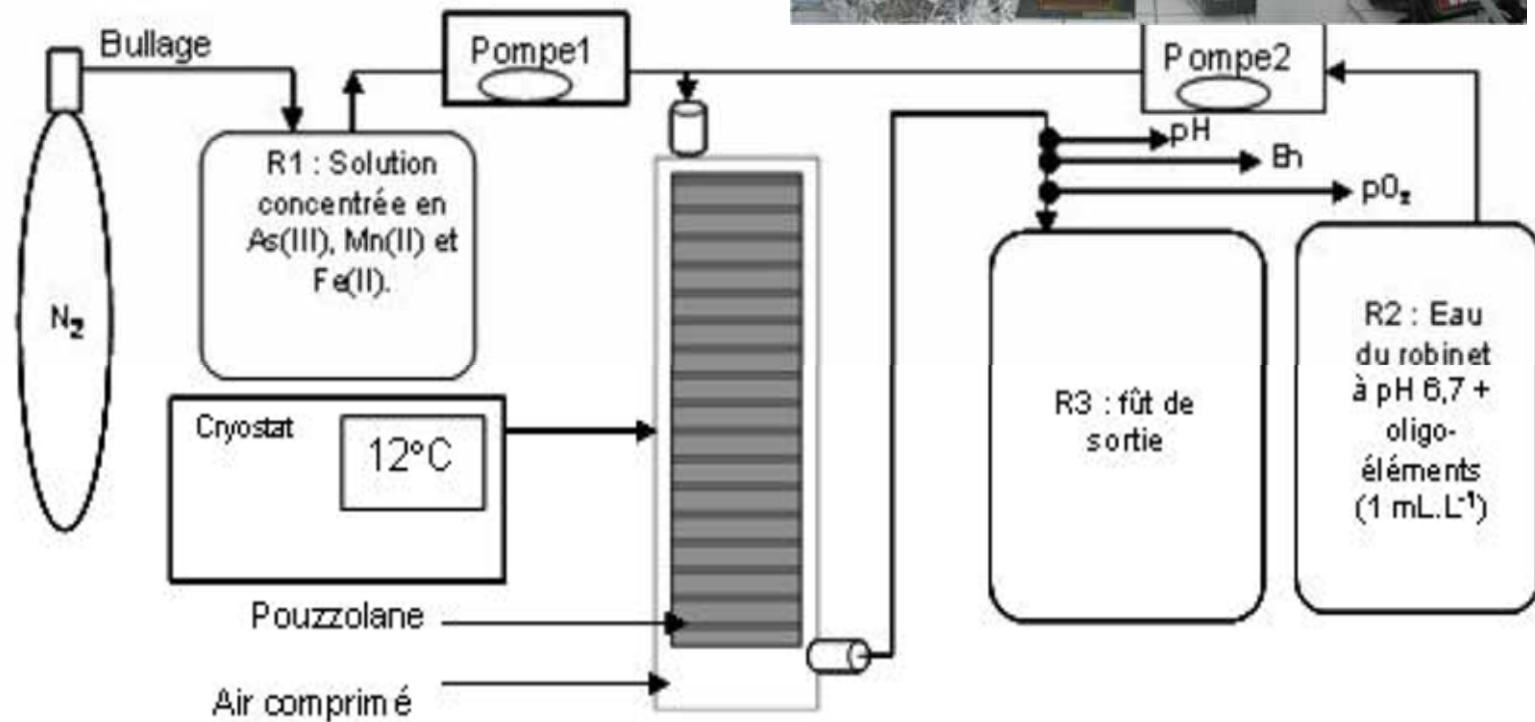
- > Technique de dépollution in-situ, passive (pas d'apport d'énergie)
- > Barrière physique stoppant le transfert des polluants
- > Dans la zone réactive :
 - Bassin d'aération : Co-précipitation As(V)-2Lfh à médiation biologique en aérobie
 - Barrières perméables réactives (BPR) : cartouches amovibles

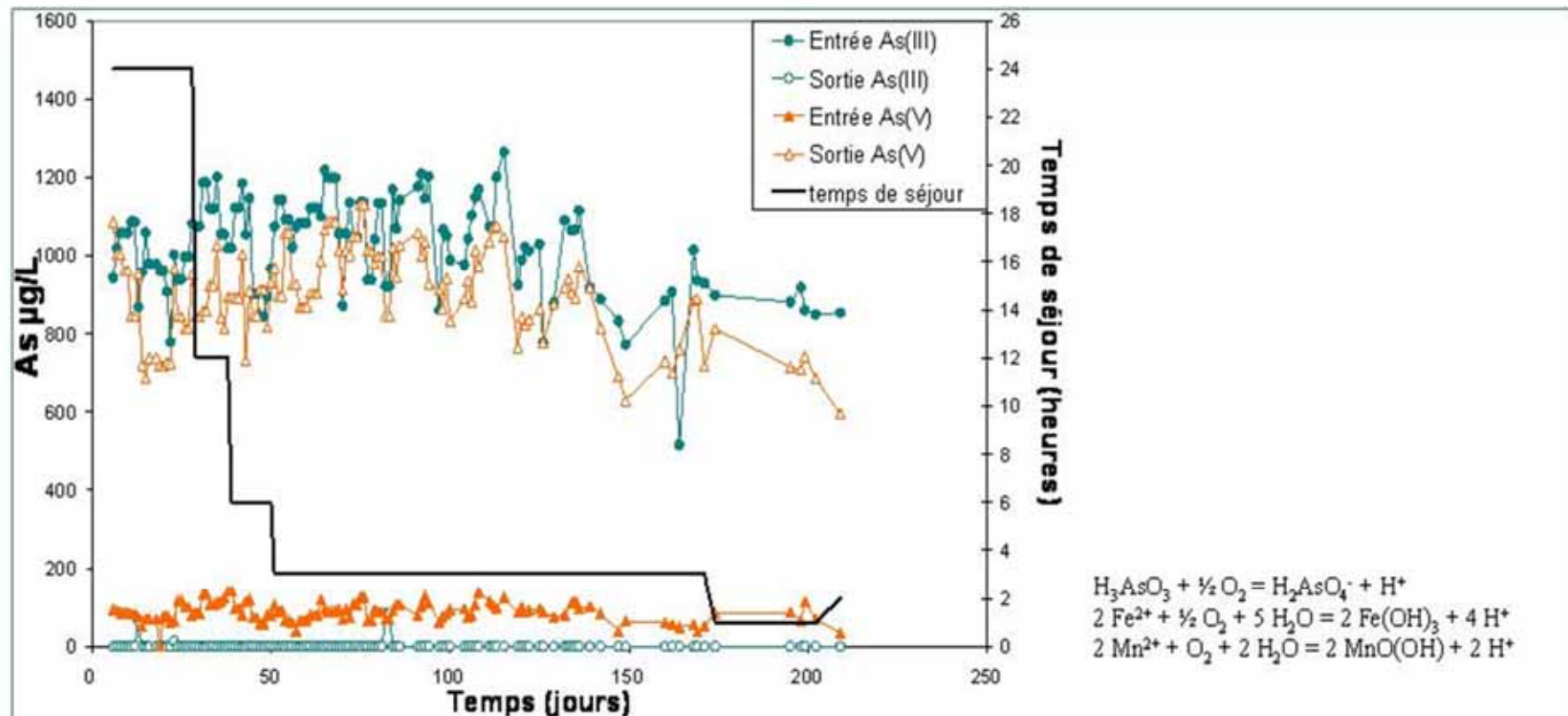
Mise au point indispensable



- Bassin d'aération :
 - Milieu optimal (pH,...) de croissance des *Thiomonas Arsenovorens*
 - Limitation par la quantité de fer disponible
- Barrière Perméable réactive :
 - Débit maximal sans débordement
 - Réduction effet colmatage
 - Réduction maintenance avec remplacement des cartouches (alumine)
 - Optimisation de la longévité de la BRP

Traitement biologique (Thiomonas arsenivorans sp)





Evolution des concentrations en As(III) et As(V) au cours de l'expérience réalisée au laboratoire

L'oxydation biologique d'environ $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ de Fe(II) et $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ de Mn(II) en 1 heure permet de retenir dans le bioréacteur, probablement par adsorption, 120 µg.l^{-1} d'As total. Un tel système n'est pas colmaté après 7 mois de fonctionnement, correspondant à 1600 passages d'1 volume utile dans la colonne (1600 bed volumes).

Plan :

- Problématique environnementale posée par l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Chéni
- Compréhension des processus réactionnels:
 - Spéciation de l'arsenic
 - Transport réactif de l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Salsigne
- Comparaison des 2 sites : quel traitement choisir et sur quels critères ?

Mine de
Salsigne



La Combe du Saut

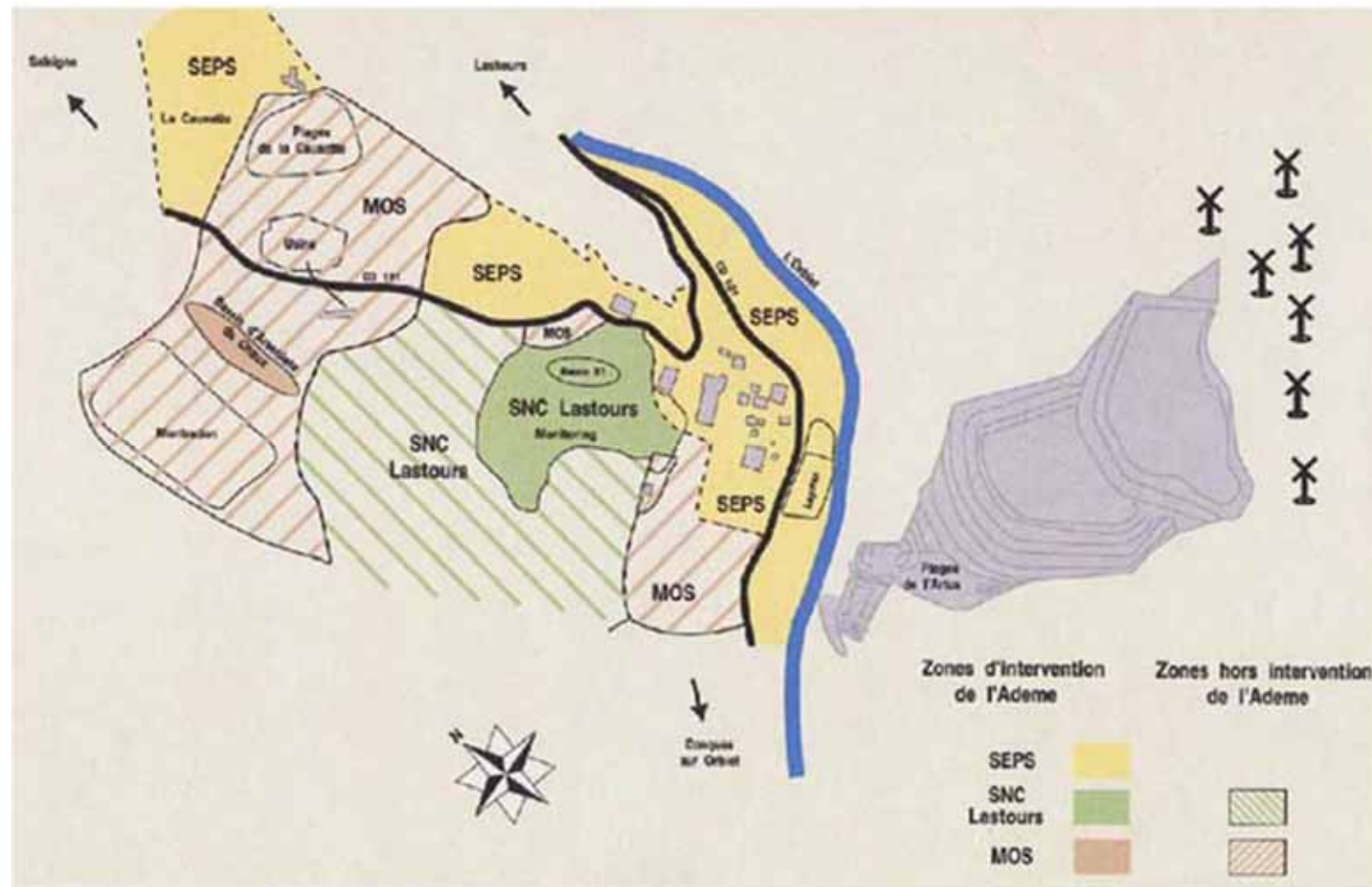
La Combe du Saut : ~120 ha, talweg Orbiel, ~150m pente



Etat actuel après réhabilitation par l'ADEME



Bref historique du site de Salsigne (1)



MOS : Société exploitante de la mine (Mine d'Or de Salsigne)

SEPS : Société d'Exploitation de la Pyrométallurgie de Salsigne

SNC Lastours : Société exploitant les anciens stériles par cyanuration (Hydrométallurgie)

Bref historique du site de Salsigne (2)

- > 1877 : extraction essentiellement de Fe et Ag
- > 1924 : début de l'exploitation des pyrites aurifères à faible teneur en arsenic
- > 1947 : plus grande mine d'or d'europe occidentale (1000 mineurs)

- > 1924-2004 : **Pyrométallurgie/Hydrométallurgie/Exploitation minière**
 - **Extraction** du minerai

 - **Hydrométallurgie** : broyage et séparation des sulfures métalliques sans transformation chimiques sauf la cyanuration pour la complexation avec l'or ou l'argent

 - **Pyrométallurgie** : chauffage minerai et transformation sulfures en oxydes, séparation des éléments volatiles (S, As, Pb ...) de ceux qui ne le sont pas (Fe, Si, Al, Ag, Au)
 - 15 millions de tonnes de minerais extraits
 - 110 tonnes d'or, 200 tonnes d'Argent extraits
 - 200 000 tonnes de As₂O₃

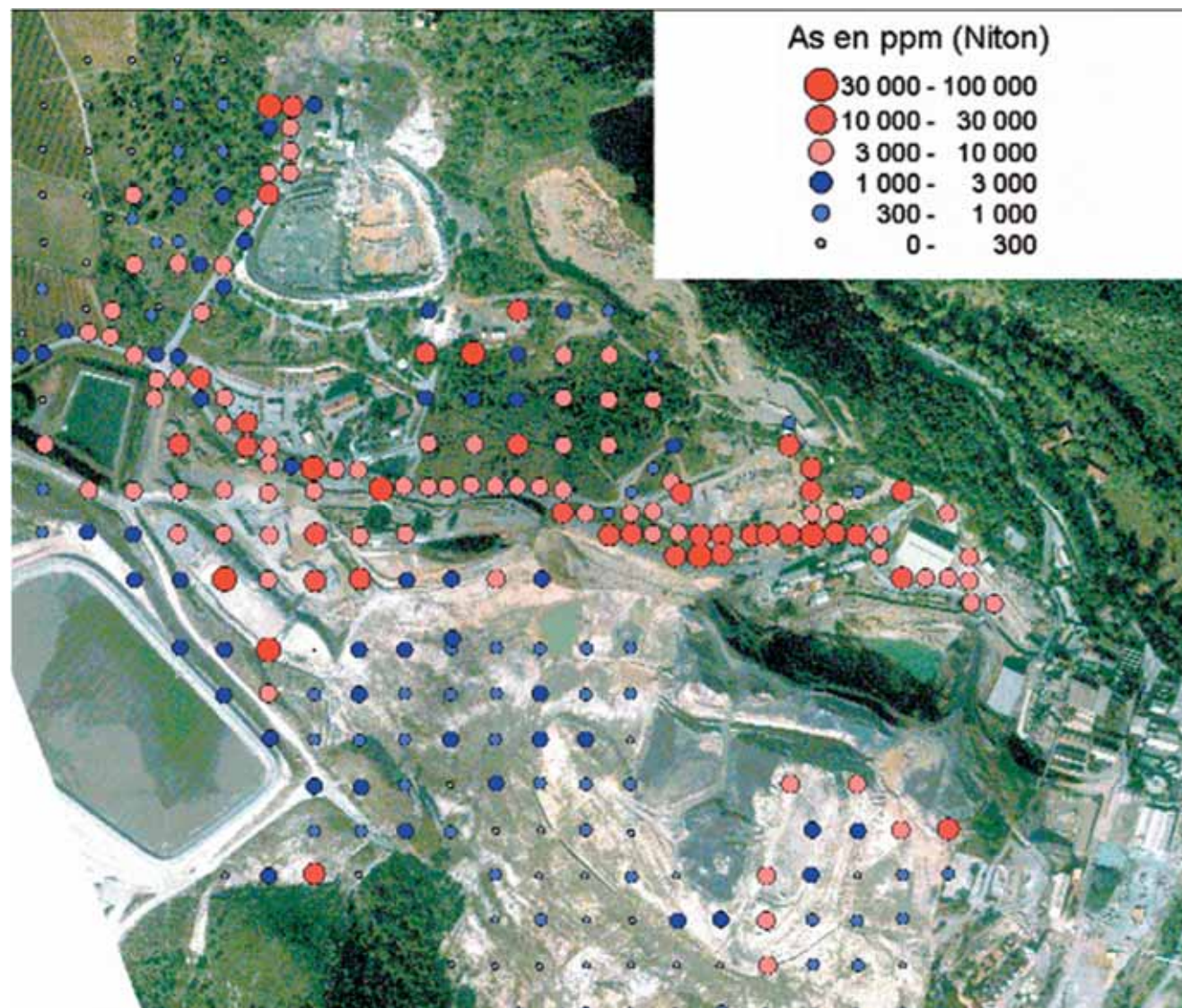
- > 1996 : Dépôt de bilan de la SEPS (Pyrométallurgie)
- > 1997 : Cessation d'activité de SNC Lastours (Hydrométallurgie)
- > 1999 : ADEME maître d'œuvre des opérations de réhabilitation
- > 2004 : fin d'activité de l'exploitant de la mine MOS
- > 2006 : BRGM intervient dans le cadre de sa nouvelle mission Après-Mines et est chargé de la surveillance et de la gestion du site (Département Prévention et Sécurité Minière)

As dans la phase solide avant réhabilitation (2001) (source : IRH)

Seuil d'excavation :

3000 ppm (3 g/kg)

Points rouges



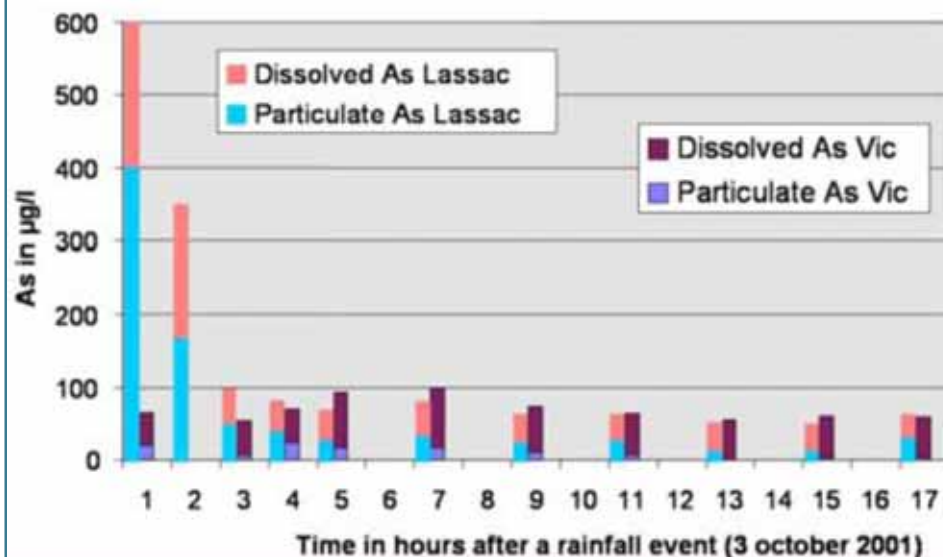
As en solution dans l'Orbiel avant réhabilitation (2001) (Source : IRH)

Débit mensuel moyen de l'Orbiel : 5 000 -15 000 m³/h

+ 300 000 m³/h en crue avec 180 mm/h infiltration pluie !!

Moy Orbiel : 40 µg/L (> 10 µg/L)

Max après évènement pluvieux : ~ 1 mg/L



La Combe du Saut : impact avant réhabilitation

> Les principaux flux d'arsenic du site étaient :

- **Érosion** par ruissellement des eaux sur les sols et les déchets et le rejet direct d'arsenic à l'Orbiel, estimé à environ 1 300 kg/an
- **Percolation** des eaux souterraines à travers les déchets du site, puis leur cheminement vers la nappe de l'Orbiel, estimé à environ 300 kg/an
- **Envois** de poussières, le secteur étant particulièrement venté et sans végétation importante, estimé à 60 kg/an

> Les principaux objectifs sont :

- Diminuer le flux d'As vers l'Orbiel à quelques centaines de kg/an
- Diminuer les envois de poussières

Avant réhabilitation:

- > **Eaux de ruissellement : de 1 à 20 mg/l d'As :**
 - Sous forme de As(V) fixé sur des limons ou colloïdes ou dissous
 - Traitement en ligne par une station de coagulation-floculation et décantation : 80 à 90% d'abattement sur les eaux d'orage

Réhabilitation par rapport à l'arsenic :

- > **Confinement** sur site des zones les + pollués
- > **Phytostabilisation et stabilisation** pour aider la fixation de l'arsenic résiduel dans le sol

Confinement : le réseau de drains

500 000 m³ excavés (>3000 ppm) et transportés dans la zone de confinement



Confinement : Pose de la géomembrane bitumeuse

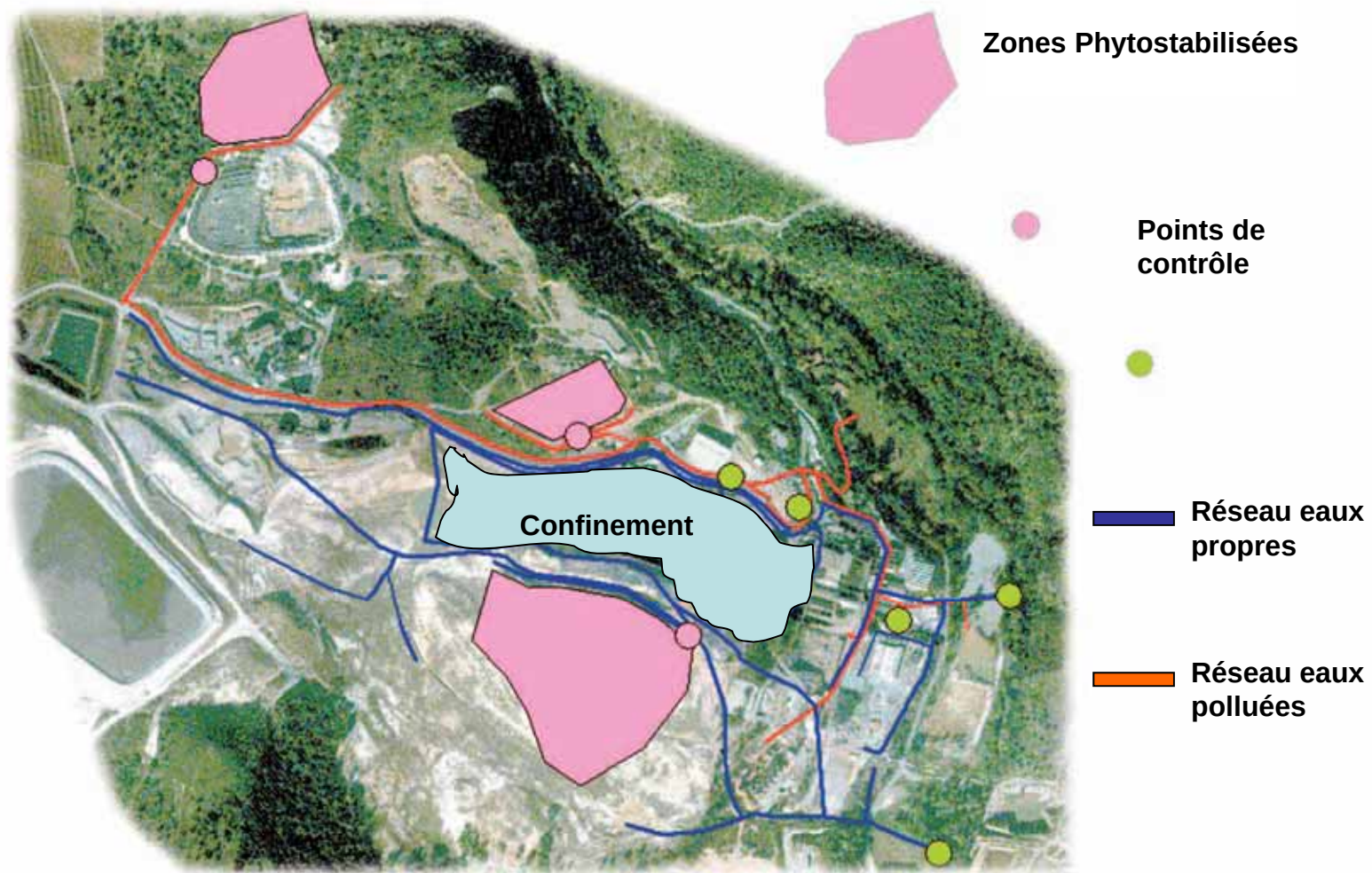


e durable

Après la réhabilitation par l'ADEME en Décembre 2006



En complément du confinement : la phytostabilisation



La phytostabilisation : une méthode innovante

> Objectifs

- Protéger le sol contre l'érosion (limitation du ruissellement par rapport à l'infiltration)
- Stabiliser la forme chimique de l'arsenic : **ajout de Fe°** pour la génération d'oxyhydroxydes de fer avec grande surface de sorption
- Rendre possible le développement d'une végétalisation + importante

> Contextes favorables

- Surfaces importantes (quelques dizaines d'ha)
- Environ 1000 ppm d'As
- Pollutions polymétalliques

> Salsigne

- Le premier site pollué phytostabilisé à grande échelle
- Projet de recherche en cours : **PHYTOPERF** financé par l'ADEME avec une collaboration entre IRH (coordinateur), Mines de St Etienne, BRGM et l'université d'Hasselt (Belgique)

Plan :

- Problématique environnementale posée par l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Chéni
- Compréhension des processus réactionnels:
 - Spéciation de l'arsenic
 - Transport réactif de l'arsenic
- L'arsenic sur le site de Salsigne
- Comparaison des 2 sites : quel traitement choisir et sur quels critères ?

Quel traitement choisir et sur quels critères ?

> Site de Chéni :

- Surface moyenne (quelques ha)
- Débit « moyen », pas de pluies très intenses
- Fortes concentrations (sols et eaux)
- Risque de contamination principalement par les **eaux souterraines** : As(III) dissous + Fe(II)

> Site de La Combe du Saut :

- Grandes surfaces contaminées (**120** ha)
- Fortes concentrations (sols et eaux)
- Forts débits (**300 000** m³/h après pluies cévenoles)
- Risque de contamination par envol
- Contamination par les **eaux de ruissellement** : As(V) principalement sous forme particulaire

Quel traitement choisir et sur quels critères ?

> Ce qui est en commun :

- Performance technico-économique du **confinement sur site** :
 - 200 euros/t pour les méthodes d'extraction
 - 100 euros/t en CET1 + transport
 - 10 euros/t pour le confinement sur place + stabilisation éventuelle

> Ce qui est différent :

- + **activité bactérienne** oxydante d'As(III) et **BPR** pour le site de Chéni :
 - Traitement d'un débit « faible » sous forme aqueuse d'As(III)
- + **phytostabilisation** et ajout de **grenaille d'acier** pour le site de Salsigne :
 - Traitement d'un flux « fort » sous forme particulaire d'As(V)

Références pour + d'infos

> **Projet difpolmine (ADEME) sur Salsigne**

- <http://www.difpolmine.org>

> **Projet transpol (INERIS) sur Chéni**

- http://transpol.ineris.fr/resdocligne_cr2_site.php

> **Publication sur la mobilité d'As avec application au cas du delta du Bengale :**

- **Burnol, A. and Charlet, L.**
[Fe\(II\)–Fe\(III\)-Bearing Phases As a Mineralogical Control on the Heterogeneity of Arsenic in Southeast Asian Groundwater](#). Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 7541-7547