

Titre : Comportement des éléments traces métalliques dans des terres excavées entreposées en installation de stockage de déchet inerte (ISDI) : caractérisation du terme source et évaluation de la pérennité d'un traitement par stabilisation chimique.

Problématique scientifique/technique et objet de la thèse :

Les projets de BTP actuels à l'échelle du territoire national entraînent des bouleversements importants en matière de gestion des déchets, en raison du volume de terres excavées générées en augmentation croissante. De plus, une proportion non négligeable de ces terres n'est pas inerte au regard des critères d'admission en installation de stockage de déchets inertes (ISDI), fixés volontairement bas à l'issue du GMTAC¹. Or, la géologie de certains bassins sédimentaires français est caractérisée dans quelques horizons par des concentrations naturelles élevées en certains éléments. Ainsi, un traitement par stabilisation destiné à diminuer le relargage des éléments traces métalliques, particulièrement du sélénium (Se) et du molybdène (Mo), est envisagé par Bouygues TP pour certaines terres excavées lors de creusements par tunneliers et lors des chantiers de terrassement de surface. Le projet IMMOTERRE, réalisé conjointement par Bouygues TP et le BRGM, vise à proposer un traitement de ces terres par stabilisation à l'échelle du laboratoire puis à l'échelle d'un pilote industriel, en validant notamment la pérennité dans le temps des formulations. Dans ce cadre, la présente thèse a pour but d'évaluer le comportement géochimique sur le long-terme de terres excavées contenant des concentrations naturelles élevées en éléments-traces métalliques, entre-autre en Se et Mo, avant et après stabilisation chimique. L'objectif est double : d'une part, cette étude permettra de valider la durabilité de la stabilisation d'éléments connus comme particulièrement mobiles, et d'autre part, elle permettra d'acquérir des données permettant de pouvoir rediscuter les critères d'admission en ISDI.

Etat de l'art :

L'élaboration des critères d'admission en ISDI a été basée sur une approche de modélisation hydrogéochimique assez simple, qui utilise le Kd (coefficient de partition, spécifique à la substance étudiée, entre la phase liquide et la matrice solide) dans la définition du terme source². Cette approche a su montrer ses limites³⁻⁴, et une étude géochimique plus spécifique est nécessaire pour des éléments au comportement particulier comme le Se et le Mo. Ces deux éléments forment des oxyanions en phase

¹ Groupe de Modélisation Européen pour la définition des annexes techniques de la Directive Décharge 1999/CE/31

² Hjelmar, O., H.A. van der Sloot, D. Guyonnet, R.P.J.J. Rietra, A. Brun & D. Hall, 2001, Development of acceptance criteria for landfilling of waste: An approach based on impact modelling and scenario calculations. In: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann (eds.): Sardinia 2001, Proceedings of the Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margharita di Pula, Cagliari, CISA, Vol. III, pp. 712-721, CISA.

³ Steefel, C.I., DePaolo, D.J., Lichtner, P.C., 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. Earth and Planetary Science Letters 240 (2005) 539– 558.

⁴ Bethke, C.M., Brady, P.V., 2000. How the Kd Approach Undermines Ground Water Cleanup. Groundwater 38(3), 435-443.

aqueuse, contrairement à la plupart des autres ETM présent sous forme de cations⁵⁻⁶. Cette spécificité influence leur comportement à l'interface solide-liquide et leur mobilité potentielle dans certaines terres⁷⁻⁸. Le choix peut être fait de vouloir stabiliser ces terres. Or, les solutions pour stabiliser le Mo et le Se ne sont pas triviales, car ces éléments sont peu immobilisés par les réactifs de stabilisation adsorbant habituellement utilisés pour les cations métalliques (oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse), surtout à des pH > 7 où les surfaces de ces oxydes sont chargées négativement^{9,10}. D'autres solutions plus prometteuses existent, mais elles n'ont pas encore été testées à l'échelle d'un pilote industriel¹¹. Enfin, même si un traitement par stabilisation est efficace à un instant t, sa performance dans le temps reste à démontrer. Cependant, il n'existe pas d'outil dédié pour vérifier la pérennité de la stabilisation de terres excavées. Seule une étude expérimentale spécifique couplée à une modélisation hydrogéochimique peut être mise en œuvre¹².

Déroulement de la thèse

Les principales tâches de cette thèse sont décrites brièvement ci-dessous :

Tâche 1 : Caractérisation des terres et compréhension des phénomènes de stabilisation des terres

Les terres ont déjà été sélectionnées et caractérisées dans le cadre du projet IMMOTERRE. Par ailleurs, des essais de stabilisation seront réalisés dans le cadre de ce même projet. La thèse vise à accompagner le projet IMMOTERRE dans la sélection et la caractérisation des terres, en proposant notamment des caractérisations complémentaires par spectroscopie (couplage de techniques d'investigation ponctuelles (μ -PIXE, μ -XAS) et totales (XAS)) afin de décrire les phénomènes de

⁵ Smedley, P.L and Kinniburgh, D.G., 2017. Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls. *Applied Geochemistry* 84, 387-432

⁶ Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R., Botelho, C., 2015. Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods. *Science of the Total Environment* 521-522, 246-260

⁷ Xu, N., Braida, W., Christodoulatos, C., Chen, J., 2013. A Review of Molybdenum Adsorption in Soils/Bed Sediments: Speciation, Mechanism, and Model Applications. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22:8, 912-929

⁸ Ariza, J.L.G., Morales, E., Sanchez-Rodas, D., Giraldez, I., 2000. Stability of chemical species in environmental matrices. *Trends in analytical chemistry*, vol. 19, nos. 2+3.

⁹ Geng, C., Jian, X., Su, Y., Hu, Q., 2013. Assessing Molybdenum Adsorption onto an Industrial Soil and Iron Minerals. *Water Air Soil Pollut* 224:1743.

¹⁰ Rashid, Md. M., Kang, Y., Sakurai, K., 2002. Selenium in amorphous iron (hydr)oxide-applied soil as affected by air-drying and pH. *Soil Science and Plant Nutrition*, 48:2, 243-250.

¹¹ Ma B., Fernandez-Martinez A., Grangeon S., Tournassat C., Findling N., Carrero S., Tisserand D., Bureau S., Elkaïm E., Marini C., Aquilanti G., Koishi A., Marty N. & Charlet L., 2018. Selenite Uptake by Ca-Al LDH: A Description of Intercalated Anion Coordination Geometries., *Environmental Science & Technology*, 52, pp. 1624-1632.

¹² Coussy S., Bodénan, F., Claret, F. (2014) – Faisabilité de la stabilisation physico-chimique des terres excavées dans la perspective d'un stockage en Installation de Stockage de Déchets Inertes (ISDI). Rapport final. BRGM/RP-63698-FR, 52 p., 1 fig., 6 tabl., 4 ann., 1 CD.



stabilisation des terres. Par ailleurs, une caractérisation complète des terres sera mise en place à l'issue des essais de vieillissement accélérés de la tâche 2 (voir ci-dessous).

Tâche 2 : Essais de vieillissement accélérés

La mise en place d'essais de vieillissement accélérés en laboratoire doit permettre de reproduire les mécanismes d'altération dans un temps réduit afin de simuler les conditions naturelles auxquelles les terres seront soumises une fois entreposées en ISDI. Des plots d'essais expérimentaux à l'échelle $\frac{1}{2}$ seront mis en place sur un site pilote pour valider sur le court-terme les hypothèses d'altération considérées dans les essais laboratoires.

Tâche 3 : Modélisation hydrogéochimique du terme source

Cette modélisation hydrogéochimique intégrera comme données d'entrée les résultats des tâches 1 et 2. Une attention particulière sera portée à la prise en compte des processus de sorption dans le modèle (utilisation des modèles de sorption WHAM, NICA-Donnan ou CD-MUSIC). Les résultats permettront (i) de valider les méthodes de stabilisation et/ou de proposer des axes d'amélioration, (ii) d'évaluer le risque de relargage à long-terme du Se et du Mo des terres, stabilisées ou non, (iii) d'affiner la théorie du Kd dans l'émission du terme source.

Localisation

La thèse se déroulera la première année au centre scientifique et technique du BRGM à Orléans, et dans un second temps à l'INSA de Lyon, au laboratoire DEEP. Des périodes de déplacement au laboratoire central de Bouygues TP en région parisienne seront à envisager.

Candidature

Pour toute demande de candidature, merci d'adresser CV et lettre de motivation avant le 20 juillet 2018 à Denise Blanc et Samuel Coussy :

denise.blanc-biscarat@insa-lyon.fr ; s.coussy@brgm.fr