



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 01-0121/1A et 01-0122/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

PROJET ASPYREN

**EVALUATION DU COMPORTEMENT ENVIRONNEMENTAL DES
DECHETS OU DES SOLS CONTENANT DE L'ARSENIC :
DEVELOPPEMENT METHODOLOGIQUE, APPLICATION A DES
CENDRES DE PYRITES GRILLEES RICHES EN
ARSENIC ET EN PLOMB**

RAPPORT 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

RAPPORT 2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

février 2004

**F. BODENAN, A. LASSIN, P. PIANTONE - BRGM Orléans
G. BRONS-LAOT, C. BAZIN, J. MEHU - POLDEN INSAVALOR
L. BARNA, P. MOSKOWICZ - LAEPSI (INSA de LYON)**

Ce document rassemble l'ensemble des données acquises dans le cadre du projet Aspyren par le BRGM et l'INSA de Lyon (POLDEN et LAEPSI).

Le rapport 1 fait un très large point de l'état de la connaissance sur l'arsenic notamment par rapport à sa distribution géochimique, à l'analyse du rapport existant entre le milieu vivant et le métalloïde, à la description de retours d'expériences industrielles. Enfin, la compilation des données thermodynamiques disponibles dans la littérature apporte une base cohérente aux données critiquées, nécessaire à la modélisation des équilibres et aux études de sensibilité à la variation des paramètres intensifs.

Le rapport 2 rassemble l'ensemble des résultats expérimentaux et de modélisation concernant la caractérisation d'un échantillon de cendres de pyrites grillées fourni par un industriel. Les principaux objectifs de cette étude étaient d'étudier expérimentalement le comportement environnemental d'un échantillon moyen de cendres de pyrites grillées contenant de l'arsenic (As) et de généraliser l'approche à des déchets ou des sols contenant de l'arsenic.

Le programme de recherche proposé a pu être suivi de façon satisfaisante dans ces grandes orientations. Quelles adaptations ont été nécessaires du fait de l'échantillon fourni, de granulométrie supérieure à celles de cendres classiques et plus riche en plomb (Pb) qu'en arsenic, polluant ciblé dans l'étude. D'autre part, le budget initialement prévu pour évaluer, sur quelques essais en laboratoire, l'effet de la force ionique et des colloïdes, a été utilisé pour optimiser l'analyse de l'arsenic. En effet, les difficultés entraînées par l'analyse de l'arsenic à des teneurs du $\mu\text{g/L}$ dans des matrices très chargées nous ont obligées à mettre en œuvre la technique des hydrures plus complexe mais *a priori* bien adaptée au problème.

Les paragraphes suivants synthétisent les principaux résultats des chapitres successifs du rapport 2.

Composition globale, minéralogie et reconstitution modale

L'échantillon fourni par l'industriel n'est pas uniquement composé de cendres de pyrite grillée mais correspond en fait à un mélange de produits. Dans l'échantillon étudié, l'hématite qui constitue la phase majoritaire de l'échantillon est bien un sous-produit du grillage des pyrites comme le montre son aspect vacuolaire. La présence de soufre natif est le signe du mélange des pyrites calcinées avec des produits secondaires de la production de l'acide sulfurique. L'échantillon contient également un certain nombre de silicates de la gangue du minerai et une certaine proportion de sol (présence de quartz roulés et de débris végétaux).

L'échantillon est principalement composé de fer (présent essentiellement sous forme de Fe(III)), de soufre (présent sous forme sulfates voire sulfures et soufre natif) et de silice. Les polluants majeurs sont par ordre d'importance, en mg/kg, le plomb (14759), l'arsenic (3961), le zinc (3083), le cuivre (2336), le nickel (1012), et l'antimoine (959). Cette liste n'est pas surprenante quand on connaît les associations métalliques qui accompagnent la pyrite dans les amas sulfurés qui servent normalement d'approvisionnement pour la production d'acide sulfurique.

Concernant les minéraux susceptibles de contrôler le pH des fluides en contact avec le déchet, il est très probable que la présence de pyrite résiduelle voire la jarosite (suspectée) génère pour des rapports liquide sur solide (L/S) faibles des pH relativement acides. La présence de sulfate de calcium, et de chlorures probables (traces de sylvite KCl) permet de supposer que la fraction soluble sera surtout contrôlée par les sulfates, même si la présence de chlorures libres ne doit pas être négligée lors des essais de lixiviation.

La liaison forte entre l'arsenic et les oxydes de fer ainsi que l'absence d'une stœchiométrie déterminée entre ces deux éléments, permettent de conclure que le contrôle physico-chimique de l'arsenic est principalement assuré par son adsorption ou coprécipitation avec les oxydes de fer. Au contraire, la présence d'anglésite (PbSO_4) comme porteur du plomb est avérée. Les analyses mettant en évidence des quantités significatives en Zn, Cu ou Ni sont largement associées à des oxydes de fer, ce qui serait en faveur de l'hypothèse d'une adsorption de ces cations. La précipitation de phases sulfatées comme dans le cas de Pb ne peut pas être complètement écartée. Tout comme pour Sb, il n'a pas été possible d'évaluer des tendances susceptibles d'apporter un diagnostic précis quant à la spéciation de ces éléments traces Zn, Cu, Ni avec les techniques classiques de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de cette étude.

Un certain nombre d'hypothèses de calcul détaillées dans le texte ont permis de proposer une quantification des proportions relatives de chaque phase minérale de l'échantillon (reconstitution modale), point de départ de la modélisation géochimique.

Essais de lixiviation, influence du pH et du Eh

Trois types d'essais réalisés dans les mêmes conditions (expériences en triplicat sous azote, rapport L/S = 5, temps de contact 15 jours) ont été mis en œuvre pour identifier les mécanismes physico-chimiques intervenant lors des interactions solide / liquide :

- l'essai de macération visant à déterminer la composition d'une eau à l'équilibre avec le matériau et la cinétique d'atteinte de cet équilibre ;
- l'essai d'influence du pH visant à déterminer la sensibilité aux agressions acido-basiques du milieu sur la solubilisation des polluants (ajout de soude ou de chaux) ;
- l'essai d'influence du potentiel redox sur la solubilisation des polluants.

Le matériau étudié présente un pH « naturel » acide de 2,4 et un état redox oxydé (720 mV). La solubilisation de la plupart des éléments est maximale à ce pH (excepté pour le potassium, les sulfates et l'arsenic) ce qui place *a priori* ce matériau dans une typologie de déchets justifiant un traitement et/ou une stabilisation avant stockage en Centre d'Enfouissement Technique (CET) de classe 1. Une zone de pH (environ 8,5), où la solubilisation des éléments polluants est minimale, a été identifiée.

Les essais d'influence du potentiel redox ont été réalisés à deux pH (naturel et neutre) en faisant diminuer le potentiel oxydant à l'état naturel à l'aide d'un agent réducteur (bisulfite de sodium NaHSO_3). Les éléments suivis peuvent être classés en quatre catégories, selon leur comportement face à la baisse du potentiel redox. Cette baisse du potentiel redox a pour effet d'augmenter la solubilisation de K, Si, Cl par rapport à la courbe d'influence du pH. Elle n'a pas d'effet sur la solubilisation de Al, Mg, Ni, Pb et

Zn. Elle provoque une augmentation de la solubilisation en contexte naturel de As total et Fe, et n'a aucun effet significatif (seul le pH a un effet) en contexte neutre. Le comportement de Cu correspond à une baisse de la solubilisation en contexte naturel et n'a aucun effet significatif (seul le pH a un effet) en contexte neutre.

En ce qui concerne l'étude de l'arsenic dans ce programme, la solution à l'équilibre apparaît relativement pauvre en arsenic total (0,5 mg/L), la solubilisation étant minimale dans la zone de pH neutre et maximale dans la zone de pH basique lorsque le réactif utilisé est la soude (environ 25 mg/L). L'ajout de l'agent réducteur dans le contexte naturel a pour effet d'augmenter la solubilisation de l'arsenic de 0,5 à 35 mg/L. En contexte neutre, la solubilisation de l'arsenic est surtout contrôlée par le pH. Les comportements de l'arsenic et du fer semblent similaires et donc liés.

Dosage As et spéciation As(III), As(V) dans les lixiviats

Les matrices des éluats chargés en Ca(OH)_2 ou NaOH se sont avérées très pénalisantes pour l'analyse de l'arsenic à des teneurs de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ dans des conditions standards. La méthode d'analyse par la technique des hydrures, bien que lourde de mise en œuvre, s'affranchit des problèmes de matrice chargée ; elle a été utilisée tout au long du projet et est apparue satisfaisante.

Pour les analyses de spéciation de l'arsenic, un protocole de séparation sur résine échangeuse d'ions a été mis en œuvre pour récupérer d'une part As(III) et d'autre part As(V) sur des éluats de pH compris entre 3,0 et 8,5. L'interprétation des résultats de cette méthodologie, qui a largement fait ses preuves dans le cas d'analyses d'eaux naturelles, s'est avérée délicate pour les éluats de l'étude. Plusieurs interrogations subsistent notamment quant à l'influence des ions introduits via la matrice qui peuvent fausser la méthode de séparation sur résine.

En conclusion, les teneurs en arsenic total ont été validées. Les teneurs en As(III) et As(V) sont données avec plus de réserves du fait des problèmes décrits ci-dessus, des écarts notables avec les diagrammes théoriques pH/Eh et des résultats de modélisation de cette étude. Un travail approfondi de méthodologie serait nécessaire pour valider la méthode de spéciation dans des eaux très chargées.

Modélisation géochimique du comportement du déchet dans des conditions de laboratoire

Un modèle minéralogique « réactif » a été mis au point et validé sur l'ensemble des essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire. Ce modèle est constitué des phases identifiées par l'étude de caractérisation minéralogique et par le calcul de reconstitution modale. Des hypothèses ont été posées concernant la solubilité des phases présentes et la nature des phases néoformées notamment à pH basique. Il s'agit principalement d'hydroxydes de métaux contenus dans le déchet (Mg, Pb, Cu, Ni, Zn) mais aussi de l'ettringite et d'arséniates de calcium.

Les résultats des simulations des trois essais de lixiviation (influence du pH par ajout de NaOH ou Ca(OH)_2 , influence du potentiel redox) sont satisfaisants. Au regard des limites de la modélisation décrites dans le rapport, une bonne concordance est observée entre les valeurs simulées et les données expérimentales pour le pH, le potentiel redox (Eh) et pour les concentrations des éléments suivis.

L'adsorption de surface semble être le seul mécanisme de rétention de l'arsenic par la phase solide pour tout le domaine de pH investigué. L'espèce majoritaire en solution est As(V). L'ajout de Ca(OH)₂ ne génère pas de changements importants dans la spéciation par rapport à l'utilisation de NaOH. Les simulations montrent que l'effet principal de l'ajout de Ca dans le système est lié à 1) la diminution de la concentration du SO₄²⁻ qui précipite d'avantage sous forme de gypse sur tout le domaine de pH et sous forme d'ettringite pour pH > 11 ; 2) la précipitation de Ca₃(AsO₄)₂ pour des ajouts importants de Ca et à pH basique. La simulation ne prévoit pas une diminution importante de la concentration en As dans l'éluat, contrairement aux observations expérimentales.

Le potentiel redox est fortement dépendant de la quantité de pyrite dissoute ; l'augmentation de cette dernière détermine la baisse du potentiel redox. Dans les conditions de laboratoire, cette quantité ne dépasse pas 0,05% du contenu total. Ceci prouve que le déchet est en évolution, l'assemblage minéralogique n'est pas en équilibre thermodynamique au contact avec l'eau. L'ajout d'un agent réducteur a comme effet la solubilisation des hydroxydes de fer (sites d'adsorption pour As) et par conséquent la mobilisation de l'arsenic.

Modélisation géochimique du comportement du déchet dans des conditions environnementales

Pour le travail de simulation en conditions environnementales plusieurs hypothèses ont été formulées quant aux conditions de pluviométrie (rapport L/S), à la nature de la solution entrant en contact avec le déchet (décrite par son pH et son potentiel électrique pe ou la pression partielle de l'oxygène pO_2), le contact éventuel du système avec l'atmosphère (pO_2 , pCO_2). D'autre part, des hypothèses concernant la minéralogie ont été posées quant à a) la possibilité de formation de phases minérales typiques des sols (gibbsite, goethite, silice amorphe), b) la non prise en compte de la notion de cinétique pour les phases identifiées à cinétiques lentes à l'échelle du laboratoire (calculs à l'équilibre thermodynamique), c) l'évolution possible de la cristallinité de l'hydroxyde de fer amorphe qui se transformerait, au moins partiellement, en goethite au cours du temps (ce qui est le cas dans le milieu naturel). Seize séries de cinq simulations (5 rapports L/S) ont ainsi été réalisées. Les simulations du devenir du déchet en conditions environnementales suggèrent deux types d'états finaux selon que le système est en contact avec l'atmosphère ou non. Les solutions correspondant au premier type sont très acides et oxydées (pH ~ 2, pe ~ 19 soit $Eh = 0,059 pe \sim 1,12 V$). Les solutions correspondant au deuxième type sont légèrement acides et réduites (pH ~ 5, pe ~ 0).

Dans chacun de ces cas de figure, l'éventualité d'une maturation des hydroxydes de fer hydratés (HFO) en goethite a été envisagée. Cette maturation, qui est accompagnée d'une augmentation de la cristallinité et donc d'une diminution de la surface spécifique de la phase minérale et d'une diminution de la densité de sites de complexation de surface, se traduit par une diminution de la fixation de l'arsenic. Les processus de complexation des sulfates sur HFO ont également été pris en compte. Le comportement compétitif de ces composés vis-à-vis de la complexation de l'arsenic sur HFO a tendance à réduire l'écart de concentration calculée en arsenic dissous entre les scénarios 'goethite' et 'HFO'. Néanmoins, lorsque la goethite se substitue à l'hydroxyde de fer amorphe, la concentration d'arsenic en solution augmente de 2 à 3

ordres de grandeur, et cela respectivement pour les conditions oxydantes et réductrices.

Toutefois, quelles que soient la maturité de la surface adsorbante et les conditions oxydo-réductrices étudiées, les concentrations en arsenic total dissous sont toujours au-dessus des limites de potabilité fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé, et cela malgré les grandes quantités d'adsorbants dans le système.

Essais écotoxicologiques

Trois essais ont été retenus pour évaluer l'écotoxicité des éluats : *Daphnia magna* 24h (toxicité aiguë vis-à-vis d'un crustacé), Microtox[®] 15 et 30 min (toxicité aiguë vis-à-vis d'une bactérie), *Pseudokirchneriella subcapitata* (toxicité chronique vis-à-vis d'une algue verte unicellulaire).

Les résultats à différents pH montrent notamment que plus le pH est faible et plus l'éluat présente de toxicité pour les trois organismes retenus pour les essais et que pour les pH alcalins, la toxicité est plus élevée en présence de soude qu'en présence de chaux, en accord avec une plus grande solubilisation des métaux toxiques.

Les résultats des essais à différents potentiels redox montrent qu'on se situe aux mêmes niveaux de toxicité que ceux obtenus avec l'éluat à pH naturel. Pour les trois organismes d'essais, la toxicité n'est pas corrélée avec la disponibilité de l'arsenic qui varie en sens inverse. Il apparaît que la toxicité des éluats est essentiellement dépendante du pH, et donc maximale à pH naturel où la solubilisation des métaux est maximale, quelle que soit la concentration en métaux.

Généralisation de l'approche

La démarche adoptée dans cette étude relève globalement de l'approche « écocompatibilité » développée par l'ADEME (2002) qui a défini une méthode globale d'évaluation pour déterminer, pour un scénario donné d'usage ou de stockage d'un déchet, si les flux de polluants émis par ce déchet dans cette situation sont compatibles avec les flux de polluants acceptables par les milieux récepteurs du site concerné.

L'étude Aspyren est située très en amont de l'impact environnemental : elle se concentre essentiellement sur le terme source en conditions stationnaires et sur l'influence de facteurs sur la mobilité intrinsèque (et plus particulièrement la solubilisation de l'arsenic). Néanmoins, le terme impact a été abordé par l'appréciation de l'effet des facteurs influents sur l'impact biologique (espèces aquatiques – essais monospécifiques) à travers le programme écotoxicologique.

Concernant l'approche minéralogique développée pour cette étude, le seul exemple des cendres de pyrites grillées, bien que traité de manière satisfaisante (qui a permis de décrire la spéciation de As), ne permet pas d'aborder d'une manière généraliste l'approche d'un milieu contaminé par l'arsenic. L'amélioration de la façon d'aborder le problème, ainsi que l'approfondissement de la caractérisation du solide passent par des méthodes d'exploration minéralogiques fines ou encore des méthodes chimiques plus ou moins élaborées et par la prise en compte des phénomènes biologiques via la détection des formes organiques de l'arsenic. L'apport complémentaire de la

granulochimie, de méthodes d'extraction sélective, d'une approche statistique ou encore d'outils de minéralogie sophistiqués est abordé dans son rapport.

Concernant le domaine de validité des essais de lixiviation, ces méthodes ont été conçues pour des composés minéraux inorganiques, et non pour des déchets contenant des composants organiques ce qui pourrait être le cas d'autres matrices contenant de l'arsenic (sols, boues industrielles ou de canaux notamment). L'essai d'influence du potentiel redox, tel que mis en œuvre dans ce programme, n'est interprétable que s'il est associé à l'essai d'influence du pH effectué dans les mêmes conditions et peut ainsi être appliqué *a priori* à tous types de déchets arséniés. La conduite de l'essai d'influence du pH (et donc l'essai d'influence du potentiel redox) dépend fortement de la matrice (pour une matrice calcaire, l'attaque s'effectue avec de l'acide et l'arsenic est alors contrôlé par son association avec le calcium mis en solution suite à cette neutralisation et indirectement avec le pH). En fonction des objectifs de nouvelles études, il peut s'avérer nécessaire de réaliser quelques essais complémentaires au laboratoire.

Concernant la modélisation géochimique en conditions de laboratoire elle permet de proposer des phases néoformées au contact avec des lixiviants de diverses compositions, de simuler les propriétés de tampon acido-basique du solide, de rendre compte de la stabilité de la matrice face aux agents oxydants ou réducteurs, de mettre en évidence la dynamique des réactions chimiques et d'identifier les processus lents. Les limites concernent principalement le domaine de validité des résultats des simulations. C'est une limite par rapport aux données acquises par voie expérimentale et utilisées pour la mise au point du modèle. Autrement dit, le modèle n'est valable que pour une échelle de temps et pour des échantillons ayant des propriétés physiques et une composition comparables aux échantillons utilisés dans les expérimentations. D'autres limites, dues aux manques de connaissances concernant la stabilité et la métastabilité thermodynamique des systèmes liquide/solide, se traduisent par un choix quelque peu arbitraire de certaines phases solides pouvant se dissoudre ou précipiter. Seules des données expérimentales (caractérisation des phases néo-formées, études cinétiques) peuvent lever ces incertitudes.

L'objectif de la modélisation géochimique en conditions environnementales est d'évaluer le devenir du déchet dans divers contextes environnementaux, sans pour autant préciser des scénarios concrets. Les résultats sont à considérer avec beaucoup de discernement car les conditions environnementales spécifiées ne correspondent pas à de vrais scénarios : le système solide-liquide est considéré fermé aux échanges avec l'environnement (pas de renouvellement du lixiviat sur des dizaines d'années). De plus il n'y a pas de validation par des données expérimentales ou d'observation sur le terrain.

Réflexion sur les voies de stabilisation

Une réflexion sur les voies de stabilisation de l'arsenic est proposée. Globalement la recherche bibliographique a permis de mettre en lumière quatre voies majeures de précipitation et de stabilisation de l'arsenic : adsorption à la surface des hydroxydes ferriques ou alumineux (surtout utilisée pour la purification de l'eau), précipitation sous forme d'arséniates de calcium, d'arséniates de fer et enfin sous forme d'arséno-phosphates.

Projet Aspyren - Synthèse

Cette dernière voie apparaît comme la plus séduisante. En effet, il est possible par le biais de solutions solides d'incorporer de As(V) dans le site de P(V), ces deux atomes ayant un diamètre assez proche et des environnements électroniques très similaires. Les minéraux possibles pour ce type de piégeage correspondent à la structure de type apatite avec : $A_5(XO_4)_3(F,Cl,OH)$ et $A = Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr, Y, Cd, \dots$; $X = P(V), As(V), Si(IV), V(V)$ et CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} ou encore à celle de la crandallite (alunite s.s.) : $AB_3(XO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ ou $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ avec $A = Ba, Bi, Ca, Nb, Pb, Sr, Th$; et $B = Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}$; $X = As, P, Si$. Ce minéral, plus stable que l'apatite, pourrait être un candidat idéal pour la stabilisation de l'arsenic. *A priori* aucun sujet de recherche n'est en cours de développement à ce sujet.

Aspyren Project - Summary

-

Evaluation of the environmental behaviour of arsenic-bearing waste and soil: methodological development and application to roasted pyrite ash rich in arsenic and lead.

This document considers all the data acquired by BRGM and INSA of Lyons (POLDEN and LAEPSI) as part of the Aspyren project.

Report no. 1 essentially deals with the present state of knowledge on arsenic, particularly its geochemical distribution, analysis of the relationship between the living environment and this metalloid, and feedback from industrial experimentation. In addition, a compilation of published thermodynamic data provides a sound basis for the data under examination, which is necessary for equilibrium modelling and studying sensitivity to variations in intensive parameters.

Report no. 2 is a compilation of the experimental and modelling results obtained by BRGM and INSA of Lyons (POLDEN and LAEPSI) concerning the characterisation of a sample of roasted pyrite ash supplied by an industrial firm. The main objectives of this study were to investigate experimentally the environmental behaviour of an average sample of roasted pyrite ash containing arsenic (As), and to generalise the approach to wastes or soils containing arsenic.

The proposed research programme was successfully implemented on the whole. Some adjustments were needed because of the samples supplied, which had a larger grain size distribution than those of conventional ash and were richer in lead (Pb) than in As, the target pollutant of the study. The budget, initially earmarked to conduct a number of laboratory tests to assess the effect of ionic strength and colloids, was used to optimise the arsenic analysis. In fact, the problems raised by the analysis of arsenic in contents of around one $\mu\text{g/L}$ in highly loaded matrices forced us to use the hydride method, which is more complex but basically well suited to the problem.

The following sections summarise the main results of the successive chapters of report no. 2.

Overall composition, mineralogy and modal reconstitution

The sample supplied by the firm was not exclusively composed of roasted pyrite ash, but actually represented a mixture of compounds. In the sample investigated, hematite, which was the majority phase of the sample, is clearly a by-product of pyrite roasting, as shown by its vesicular appearance. The presence of native sulphur indicates a mixture of calcined pyrites with by-products of sulphuric acid production. The sample also contained a number of silicates from the ore gangue, as well as a proportion of soil (presence of rolled quartz and plant debris).

The sample was chiefly composed of iron (primarily in Fe(III) form), sulphur (present as sulphates or sulphides and native sulphur), and silica. The major pollutants, by decreasing mg/kg, are lead (Pb 14759), arsenic (As 3961), zinc (Zn 3083), copper (Cu 2336), nickel (Ni 1012) and antimony (Sb 959). This list is not surprising considering the metallic combinations that accompany pyrite in the sulphide masses that are normally used as feedstock for sulphuric acid production.

Aspyren Project - Summary

As for the minerals liable to control the pH of the fluids in contact with the waste, it is highly likely that the presence of residual pyrite, or even jarosite (suspected), generates relatively acidic pH for low liquid/solid (L/S) ratios. The presence of calcium sulphate, and probable chlorides (traces of silvite KCl) tends to suggest that the soluble fraction is mainly composed of sulphates, although the presence of free chlorides cannot be ignored during the leaching tests.

The strong bond between arsenic and iron oxides, and the absence of a specific stoichiometry between these two elements, helps to conclude that the physicochemical control of arsenic is chiefly provided by its adsorption or co-precipitation with iron oxides. On the contrary, the presence of anglesite (PbSO_4) as a lead carrier is demonstrated. The analyses identifying significant amounts of Zn, Cu and Ni were largely associated with iron oxides, which favours the assumption of the adsorption of these cations. The precipitation of sulphate phases, as in the case of Pb, cannot be completely discounted. Like for Sb, it was not possible to identify any trends that could provide an accurate diagnosis as to the speciation of these trace elements Zn, Cu, Ni with the conventional characterisation methods employed in this study.

A number of calculation assumptions detailed in the text served to suggest a quantification of the relative proportions of each mineral phase of the sample (modal reconstitution), the starting point of the geochemical model.

Leaching tests, effect of pH and Eh

Three types of tests performed in the same conditions (triplicate experiments under nitrogen, L/S ratio 5, contact time 15 days) were conducted to identify the physicochemical mechanisms at play during the solid/liquid interactions:

- maceration test aimed to determine the composition of a water at equilibrium with the material and the kinetics of achieving this equilibrium;
- pH effect test aimed to determine the sensitivity to acid-base aggression of the environment on the solubilisation of the pollutants (here by of adding NaOH or $\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- test of the effect of the redox potential on the solubilisation of the pollutants.

The material investigated had a “natural” acidic pH of 2.4 and an oxidised redox potential of around 720 mV. The solubilisation of most of the elements peaks at this pH (except for potassium, sulphates and arsenic), basically placing this material in a typology of wastes justifying treatment and/or stabilisation before storage in a class 1 CET (engineered landfill for hazardous waste). A pH zone (about 8.5) was identified where the solubilisation of the pollutant elements is minimal.

Tests of the effect of redox potential were performed at two pH (natural and neutral), by decreasing the oxidising potential in the natural state using a reducing agent (NaHSO_3). The elements monitored can be classified into four categories, according to their behaviour faced with the drop in redox potential. This drop in redox potential has the effect of increasing the solubilisation of K, Si and Cl with respect to the pH

Aspyren Project - Summary

influence curve. It has no effect on the solubilisation of Al, Mg, Ni, Pb and Zn. It causes an increase in solubilisation in a natural context of total As and Fe, and has no significant effect (only the pH has an effect) in a neutral context. The behaviour of Cu corresponds to a decrease in solubilisation in a natural context, and has no significant effect (only the pH has an effect) in a neutral context.

As to the analysis of arsenic in this programme, the solution at equilibrium appeared to be relatively poor in total arsenic (0.5 mg/L), and solubilisation is minimal in the neutral pH zone and maximal in the basic pH zone when the reagent used is caustic soda (about 25 mg/L). The addition of a reducing agent in the natural context has the effect of increasing the solubilisation of arsenic from 0.5 to 35 mg/L. In a neutral context, the solubilisation of arsenic is mainly controlled by pH. Arsenic and iron appear to display similar and hence connected behaviour.

As determination and As(III), As(V) speciation in leachates

The matrices of the eluates containing Ca(OH)_2 or NaOH proved highly penalising to the arsenic analysis for contents of around 1 $\mu\text{g/L}$ in standard conditions. The hydride analytical method, although cumbersome, circumvents the problems of a loaded matrix and was used throughout the project to general satisfaction.

For analyses of arsenic speciation, an ion exchange resin separation protocol was developed to recover As(III) and As(V) from the eluates, with pH between 3.0 and 8.5. The interpretation of the results of this methodology, which has widely demonstrated its advantages for analyses of natural waters, proved to be problematic for the eluates of the study. Many questions subsist, particularly concerning the influence of the ions introduced via the matrix, which can distort the resin separation method.

In conclusion, the total arsenic contents were validated. The As(III) and As(V) contents are given with more reservations due to the problems described, the considerable discrepancies with the pH/Eh theoretical diagrams, and the modelling results of the present study. Intensive methodological work would be needed to validate the speciation method in highly loaded waters.

Geochemical modelling of waste behaviour in laboratory conditions

A “reactive” mineralogical model was developed and validated over all the laboratory scale leaching tests. This model is made up of the phases identified by the mineralogical characterisation study and by the modal reconstitution calculation. Assumptions were made concerning the solubility of the phases present and the nature of the neoformed phases, particularly at basic pH. These are chiefly hydroxides of the metals present in the waste (Mg, Pb, Cu, Ni, Zn), as well as ettringite and calcium arsenates.

The results of the simulations of the three leaching tests (effect of pH by adding of NaOH, Ca(OH)_2 , and effect of redox potential) are satisfactory. Considering the modelling limits described in the report, good agreement is observed between the simulated values and experimental data for pH, redox potential and concentrations of the monitored elements.

Aspyren Project - Summary

Surface adsorption appears to be the only mechanism of As retention in the solid phase for the entire pH range investigated. The majority species in solution is As(V). The addition of Ca(OH)₂ does not cause major changes in speciation compared with the use of NaOH. The simulations show that the main effect of adding Ca in the system is associated with: a) the decrease in the concentration of SO₄²⁻, which precipitates more in gypsum form throughout the pH range and in ettringite form for pH > 11; b) the precipitation of Ca₃(AsO₄)₂ for large additions of Ca and at basic pH. The simulation does not indicate any substantial decrease in As concentration in the eluate, contrary to the experimental observations.

The redox potential is heavily dependent on the quantity of dissolved pyrite, and its increase conditions the drop in potential. In laboratory conditions, this quantity does not exceed 0.05% of the total content. This proves that the waste is evolving, and the mineralogical assemblage is not in thermodynamic equilibrium in contact with the water. The addition of a reducing agent has the effect of solubilising the iron hydroxides (As adsorption sites) and consequently mobilising the arsenic.

Geochemical modelling of waste behaviour in environmental conditions

Concerning the simulation in environmental conditions, many assumptions were made about the rainfall conditions (L/S ratio), the type of solution entering into contact with the waste (described by its pH and its pe or the oxygen partial pressure pO₂), and the possible contact of the system with the atmosphere (pO₂, pCO₂). Assumptions concerning the mineralogy were also made on a) the possibility of the formation of mineral phases typical of the soils (gibbsite, goethite, amorphous silica), b) the ignoring of the concept of kinetics for the phases identified with slow kinetics at laboratory scale (calculations at thermodynamic equilibrium), and c) possible changes in the crystallinity of amorphous iron hydroxide that is at least partially converted to goethite over time (this happens in the natural environment). Sixteen series of five simulations (5 L/S ratios) were accordingly carried out.

The simulations of what happens to the waste in environmental conditions suggest two types of final state according to whether or not the system is in contact with the atmosphere. Solutions corresponding to the first type are highly acidic and oxidised (pH ~ 2, pe ~ 19 or Eh ~ 1.12 V). Solutions corresponding to the second type are weakly acidic and reduced (pH ~ 5, pe ~ 0).

In each of these cases, the possibility of a maturation of the hydrated iron hydroxides (HFO) to goethite was considered. This maturation, which is accompanied by an increase in crystallinity and hence a decrease in specific surface area of the mineral phase and a decrease in the density of surface complexation sites, causes a decrease in arsenic fixation. Processes of sulphate complexation on HFO were also taken into account. The competitive behaviour of these compounds with respect to the complexation of arsenic on HFO tends to reduce the difference in calculated concentration of dissolved arsenic between the "goethite" and "HFO" scenarios. However, when goethite substitutes for amorphous iron hydroxide, the arsenic concentration in solution increases by two to three orders of magnitude, for oxidising and reducing conditions respectively.

However, regardless of the maturity of the adsorbent surface and the redox conditions investigated, the dissolved total arsenic concentrations are always above the

drinkability limits set by the World Health Organisation, despite the large amounts of adsorbents in the system.

Ecotoxicological bioassays

Three tests were selected to evaluate the ecotoxicity of the eluates: *Daphnia magna* 24h (acute toxicity with respect to a crustacean), Microtox[®] 15 and 30 min (acute toxicity with respect to a bacterium), *Pseudokirchneriella subcapitata* (chronic toxicity with respect to unicellular green algae).

The results at different pH show in particular that the lower the pH the greater the toxicity displayed by the eluate to the three organisms selected for the tests, and that at alkaline pH, the toxicity is higher in the presence of caustic soda than lime, in agreement with the greater solubilisation of the toxic metals.

The results of the test at different redox potentials show that we are talking about the same toxicity levels as those obtained with the eluate at natural pH. For the three test organisms, toxicity is not correlated with arsenic availability, which varies in the opposite direction. It appears that the toxicity of the eluates is primarily pH dependent, and hence maximal at natural pH, where the solubilisation of the metals is maximal, regardless of the metals concentration.

Generalisation of the approach

The approach pursued in this study is roughly representative of the “ecocompatibility” approach developed by ADEME (2002), which described an overall evaluation method to determine, for a given scenario for using or storing a specific type of waste, whether the pollutant flows emitted by this waste in this situation are compatible with those acceptable to the receiving environments of the site concerned.

The Aspyren study is situated far upstream of the environmental impact: it is primarily concentrated on the source term in steady state conditions and on the influence of factors on intrinsic mobility (and specially arsenic solubilisation). However, the impact term was approached by the overall assessment of the effect of factors influencing the biological impact through the ecotoxicological programme.

As to the mineralogical approach developed for this study, the single example of roasted pyrite ash, although addressed satisfactorily (which served to describe As speciation), is unsuitable for a general approach to an arsenic contaminated environment. The improvement of the way to address the problem, and the intensified characterisation of the solid, demand fine mineralogical exploration methods or even chemical methods of varying complexity, as well as the consideration of biological mechanisms via the detection of the organic forms of arsenic. The complementary contribution of granulochemistry, selective extraction methods, a statistical approach and sophisticated mineralogy tools, is also developed.

As to the range of validity of the leaching tests, these methods were designed for inorganic mineral compounds, and not for wastes containing organic components, which could be the case of other arsenic containing matrices (soils, industrial and canal sludge, in particular). The test of the influence of redox potential, as applied in this programme, is only interpretable if combined with the pH influence test performed in

the same conditions, and can thus be applied in principle to all types of arsenic bearing waste. The performance of the pH influence test (and hence the redox potential influence test) thus strongly depends on the matrix (for a limestone matrix, attack takes place with the acid and arsenic is accordingly controlled by its association with the calcium placed in solution due to this neutralisation and hence indirectly with the pH). Depending on the objectives of new studies, it could be necessary to conduct a number of complementary tests in the laboratory.

As to the geochemical modelling in laboratory conditions, this helps to suggest neoformed phases in contact with the leachates of different compositions, to simulate the properties of the acid-base buffer of the solid, to examine the stability of the material to oxidising and reducing agents, to demonstrate the dynamics of the chemical reactions and to identify the slow processes. The limits mainly concern the range of validity of the simulation results. This is a limit with respect to the data acquired experimentally and used to develop the model. In other words, the model is only valid for a specific time scale and for samples exhibiting physical properties and a composition that are comparable to the samples used in the experiments. Other limits, due to the lack of knowledge concerning the stability and thermodynamic metastability of liquid/solid systems, are reflected by a somewhat arbitrary choice of certain solid phases that can dissolve or precipitate. Only experimental data, (characterisation of neoformed phases, kinetic analyses) can dispel these uncertainties.

The aim of geochemical modelling in environmental conditions is to determine what happens to the waste in various environmental contexts, without necessarily describing concrete scenarios. The results should be viewed with considerable caution because the specified environmental conditions do not correspond to true scenarios: the solid/liquid system is considered to be closed to exchanges with the environment (no leachate renewal over decades). Moreover, there is no validation by experimental data or field observation.

Comments on stabilisation methods

We have assessed the various methods for stabilising arsenic. On the whole, the bibliographic search helped to identify four major ways to precipitate and stabilise arsenic: adsorption on the surface of ferric or aluminous hydroxides (mainly used for water purification), precipitation in the form of calcium arsenates, iron arsenates, or in the form of phosphates.

The latter method appears to be the most attractive. In fact it is possible, through solid solutions, to incorporate As(V) in the P(V) site, these two atoms having a fairly similar diameter and very similar electron environments. Potential minerals for this type of trapping correspond to the apatite structure with: $A_5(XO_4)_3(F,Cl,OH)$ and $A = Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr, Y, Cd, \dots$; $X = P(V), As(V), Si(IV), V(V)$ and CO_3^{2-} or SO_4^{2-} or to the crandallite structure (alunite s.s.): $AB_3(XO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ or $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ with $A = Ba, Bi, Ca, Nb, Pb, Sr, Th$; and $B = Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}$; $X = As, P, Si$. This mineral, more stable than apatite, could be an ideal candidate for arsenic stabilisation. To the best of our knowledge, no research topic is under way on this subject.

Centre scientifique et technique
BRGM
Service environnement et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34