



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 93-0105/3A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**APPLICABILITE DE L'APPROCHE "ANALOGUES NATURELS" EN VUE
DE LA STABILISATION ET DE L'INERTAGE DE DECHETS INDUSTRIELS
ET DE L'EVALUATION DE LEUR LONGEVITE**

janvier 1998

B. CÔME et P. PIANTONE - BRGM Orléans

- La réglementation française impose que les déchets ultimes soient stabilisés avant stockage (ou banalisation). L'acceptabilité des déchets stabilisés repose sur des seuils de relargage en éléments polluants, mesurés à partir de tests de lixiviation. Cependant, ces tests ne permettent pas d'accéder au comportement à long terme (dégradation éventuelle de la matrice stabilisante, néoformations minérales, augmentation des seuils de relargage...).

Compte-tenu des échelles de temps envisageables pour ces phénomènes affectant des substances élaborées expressément pour durer des siècles (voire des millénaire), seule la nature peut fournir des objets d'étude raisonnablement similaires ("analogues") à ces déchets, ayant évolué (ou non) sur le long terme, et dont il est possible de reconstituer l'évolution.

L'idée de base du projet de recherche ici présenté est d'examiner si les matériaux naturels judicieusement choisis, peuvent présenter suffisamment d'analogies avec certains déchets industriels sélectionnés en vue : (a) d'évaluer la longévité et la stabilité de ces derniers en conditions de stockage ou de banalisation, (b) de fournir des indications quant à des procédés de solidification/stabilisation plus appropriés.

- Le projet réalisé dans le cadre du contrat n° 93/105 est organisé en trois phases :
 - phase A - Orientation et analyses préliminaires : étude de déchets candidats sélectionnés, et proposition de formations géologiques analogues ;
 - phase C - Evaluation de la stabilité à long terme de certains de ces déchets existants par examen de leurs analogues naturels ;
 - phase B - A partir de matériaux estimés analogues à certains des déchets, identification de procédés de solidification/stabilisation potentiellement adaptés.

En préalable aux travaux expérimentaux proprement dit, un cadre conceptuel approprié a été élaboré pour la démarche analogique applicable aux déchets industriels, en s'appuyant sur la vaste expérience déjà disponible en matière de déchets radioactifs.

Initialement, sept types de déchets industriels (minéraux) ont été proposés au BRGM par l'Association RECORD, en vue d'identifier des matériaux naturels analogues, d'étudier le comportement de ces derniers in-situ et au laboratoire, et d'établir des pronostics quant à la longévité de ces déchets.

La phase A (1993-1994) a permis d'examiner 7 types de déchets industriels et d'aboutir à l'identification de 2 types de "cibles naturelles" potentiellement analogues à certains d'entre eux.

La phase C (1994 - 1995) a vu l'application de la démarche analogique à l'étude du comportement à long terme des déchets suivants (dont les numéros d'ordre sont ceux de l'annexe technique au contrat) :

- n°8 (vitrifiat de REFIOM) ;
- n°6 (boues d'hydroxydes).

La phase B (1996 - 1997) a vu l'application de la démarche analogique à l'étude du comportement des métaux lourds (Pb, Zn, Hg, Cu, Cd, As, Ni, Cr) dans l'environnement de gisements métalliques et l'identification de procédés de solidification/stabilisation potentiellement adaptés. Elle a vu aussi la modélisation de la lixiviation à l'eau de pluie de vitrifiats de déchets ultimes REFIOM et MAVIDIS (Résidu d'Épuration de Fumée d'Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères, MACHefer VITrifié de Dechet Industriel Spécial). En outre, à la demande des industriels, une étude concernant les ciments comme milieu de confinement et la question de leur durabilité a été ajoutée à cette phase.

• Hormis le fait d'avoir apporté les perspectives d'une vision novatrice sur les déchets en permettant une détermination minéralogique des phases solides constituant les déchets et un premier panorama sur la localisation des métaux, les phase A et B ont aussi permis d'affiner la réflexion sur le problème des analogues et de l'analogie. Comme il n'existe pas d'analogie idéale et que dans le milieu naturel il demeurera toujours impossible de trouver l'exacte réplique d'un produit né de l'activité humaine, il a paru nécessaire de trouver un biais à l'analogie simple. Ainsi, le travail d'analogie ne reposera plus sur le seul comportement d'un matériau naturel analogue d'un déchet "inerté", mais sur le comportement dans le milieu naturel (géosphère et hydrosphère) des éléments qui le constituent pris par groupes ou individuellement, formant ou non des entités minérales. Pour ce faire, le milieu naturel sera toujours utilisé comme un "laboratoire" pour comprendre les processus physico-chimiques susceptibles de contrôler à long terme la distribution des éléments dans le déchet stabilisé et son environnement.

C'est dans cette nouvelle optique que l'approche analogique de l'étude du comportement des métaux lourds a été menée. Cette approche met en évidence le rôle que sont susceptibles de jouer les carbonates, les oxydes à structure de spinelle et certains phosphates, dans la stabilisation des métaux lourds pour des milieux naturels connaissant des conditions normales d'équilibre avec les constituants de la géosphère². Par contre, à l'exception du cinabre, elle montre aussi l'instabilité générale des sulfures vis à vis des conditions physico-chimiques de la zone saturée à insaturée qui constitue les milieux pédologiques et les milieux géologiques peu profonds. En conséquence, plusieurs orientations ont été entrevues pour une éventuelle stabilisation dans les déchets industriels, des huit métaux candidats, en analogie avec des formes naturelles stables.

Les modélisations démontrent que les phases constituant le vitrifiat de REFIOM comme le MAVIDIS sont métastables dans les conditions météoriques; mais la majorité métaux lourds (Pb, Zn, Cu, As) apparaissent, selon les calculs, relargués à des concentrations relativement faibles (contrôlées par des oxydes ou des carbonates et des hydroxydes),

² Absence de tout facteur susceptible de perturber les équilibres en jeux: pluies acides, drainages acides de mines, pollution organique.....

souvent inférieures à celles admises par exemple pour la qualité des eaux de boisson. En outre, pour le long terme, il est intéressant de constater que les argiles et les zéolites ont toujours tendance à être très rapidement sursaturés et cela dès les premiers pas de la dégradation. Ceci implique pour le long terme, la cristallisation de ces minéraux qui offriront de nouveaux sites pour la fixation des métaux susceptibles d'être libérés par l'altération.

- Concernant les perspectives de cette étude, outre une adaptation du concept de l'analogie avec les implications que cela peut avoir sur la philosophie de l'approche, l'importance de la modélisation numérique sur l'estimation de l'impact est clairement démontrée. Mais cette dernière ne demeure viable qu'à la seule condition d'être d'une part, suffisamment contrainte par l'analyse du milieu naturel et d'autre part, alimentée par des données fiables. Ainsi, répondant à ces deux conditions primordiales, la modélisation numérique pourra dans un cadre prévisionnel être utilisée : pour l'orientation de l'amélioration des procédés de stabilisation, la prévision de l'impact d'un stockage, la prévision de la dégradation des déchets, la réglementation.

Abstract

• French regulations state that final waste must be stabilized before storage (or banalization). The acceptability of stabilized waste is based on legal thresholds of pollutant elements measured by leaching tests. However, these tests do not provide information concerning the long-term behaviour of the final waste or of the processes likely to affect it (possible degradation of the stabilizing matrix, neogenesis, increase in pollution levels, etc.).

Considering the expected time scales for such processes to affect substances designed specifically to last hundreds (if not thousands) of years, only nature can provide reasonably similar study cases ("analogues") to such waste - cases having evolved (or not) over the long term and for which it is possible to reconstruct the evolution.

The basic idea of the present research project is to examine whether carefully chosen natural materials can provide sufficient analogies to certain selected industrial wastes with a view to a) assessing the longevity and stability of the selected waste under storage or banalization conditions, and b) acquiring indications concerning more appropriate solidification/stabilization processes.

- The project, carried out in the scope of contract no. 93/105, consists of three phases:
 - phase A - Orientation and preliminary analyses: study of the selected waste types and proposal of analogous geological formations;
 - phase C - Evaluation of the long-term stability of certain of the existing waste types by examining their natural analogues;
 - phase B - Based on material considered analogous to certain waste types, identification of potentially suitable solidification/stabilization processes.

Before beginning the actual experimental work, an appropriate conceptual framework was developed for an analogical approach to industrial waste based on the vast experience already acquired in radioactive waste material.

Initially, seven types of industrial waste (inorganic) were proposed to BRGM by RECORD, with a view to identifying analogous natural material and studying its behaviour both in-situ and in the laboratory, and establishing predictions concerning the longevity of the waste.

Phase A (1993-1994) involved studying the seven types of industrial waste and led to the identification of two types of potentially analogous "natural target".

Phase C (1994-1995) consisted in applying the analogical approach to the long-term behavioural study of two types of waste (the numbers relate to the technical appendix of the contract):

- no. 8 (REFIOM vitrified products);
- no. 6 (hydroxide sludge).

Phase B (1996-1997) included the application of the analogical approach to the behavioural study of heavy metals (Pb, Zn, Hg, Cu, Cd, As, Ni, Cr) in an environment of metalliferous deposits and the identification of potentially suitable solidification/stabilization processes. This phase also involved modelling rainwater leaching of final vitrified waste (REFIOM [*Résidu d'Épuration de Fumée d'Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères - fume-scrubbing residue from municipal waste incineration plants*] and MAVIDIS [*MAchefer Vitrifié de Déchet Industriel Spécial - Vitrified slag of special industrial waste*]). In addition, at the request of the industrial sector, a study concerning the suitability and durability of cement as a confining medium was added to this phase.

- In addition to establishing perspectives for an innovative approach to waste types through mineralogical determination of the constituent solid phases and a preliminary overview of the location of the metals, phases A and B also refined our perception of the problem of analogues and analogy. As the perfect analogy does not exist, and it will never be possible to find an exact natural replica of a product resulting from human activity, it is necessary to find an indirect route to the simple analogy. Thus, the analogy work will be based not only on the behaviour of a natural material analogous to an 'inert' waste, but also on the behaviour of its constituent elements in the natural environment (geosphere and hydrosphere) considered either in groups or individually, whether forming inorganic entities or not. In order to do this, the natural environment will always be used as a "laboratory" for understanding the physical-chemical processes likely to have a long-term control on the distribution of elements in stabilized waste and its environment.

- It was from this new perspective that the analogical approach to the behavioural study of heavy metals was carried out. The approach has demonstrated the role that carbonates, oxides with spinel structure and certain phosphates are likely to play in the stabilization of heavy metals in natural environments where the normal conditions of equilibrium with the geosphere¹ constituents are known. However, apart from cinnabar, the approach has also shown the general instability of sulphides with respect to the physical-chemical conditions of the saturated to unsaturated zone forming pedological and shallow geological environments. Consequently, several options were anticipated for a possible stabilization of the industrial wastes, of the eight metal candidates, through analogy with stable natural forms.

- Modelling has shown that the constituent phases of the REFIOM and MAVIDIS vitrified waste are metastable under meteoric conditions, whereas most heavy metals (Pb, Zn, Cu, As) seem, according to calculations, to be leached at fairly weak concentrations (controlled by oxides or carbonates and hydroxides), commonly below those accepted in drinking-water, for example. Furthermore, for the long term, it is interesting to note that clays and zeolites always show a tendency to become rapidly oversaturated, even during the first steps of degradation. This suggests that, in the long term, the crystallization of these minerals will provide new sites for the fixation of metals likely to be released by weathering.

¹ Absence of any factors likely to disrupt the equilibrium at work: acid rain, mine acid drainage, organic pollution, etc.

• Concerning the perspectives of the present study, in addition to an adaptation of the analogy concept with the implications that this can have on the philosophy of the approach, the importance of numerical modelling in estimating the impact has been clearly demonstrated. Modelling, however, is only valid on condition that it is a) sufficiently constrained by the analysis of the natural environment, and b) supplied by reliable data. Thus, by respecting these two vital conditions, numerical modelling could, within a forecasting scope, be used to orient improvements in stabilization processes, forecast the impact of waste storage, predict the degradation of waste and draw up suitable regulations.