



GRUPE SECURITE ET ECOLOGIE CHIMIQUES

3, rue Alfred Werner 68093 MULHOUSE Cedex

Tél : 89 42 70 20 Fax : 89 59 98 59

**ETUDE DE SECURITE CHIMIQUE SUR LE
PROJET MDPA DE STOCKAGE PROFOND
DES DECHETS INDUSTRIELS DANS LA MINE
JOSEPH-ELSE A WITTELSHEIM**

COMPORTEMENT A LONG TERME DU SITE

G. KILLE, S.WALTER

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
PREMIERE PARTIE : La classification des produits	4
A) Rappel concernant les études précédentes de l'ENSCMu.....	4
- Critères d'exclusion	4
- Classes de stockage	5
B) Propriétés des produits.....	5
- Catégorie A.....	6
- Catégorie B	7
- Catégorie C	7
C) Identification des risques potentiels à long terme	8
SECONDE PARTIE: L'étanchéité à long terme du site	11
1) Transfert de matière par gravité	14
2) Transfert par effets de surface	20
3) Effets dus au degré géothermique	22
4) La diffusion à long terme des produits stockés	24
CONCLUSION GENERALE	27
BIBLIOGRAPHIE	28

INTRODUCTION

L'étude préalable de sécurité effectuée par T. MULLER sous la direction de G. KILLE à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse en Novembre 1990 a permis de prendre en considération les risques chimiques inhérents à un stockage de déchets.

Cette étude avait en particulier mis l'accent sur les risques résultant de la réactivité potentielle de certains produits, afin de définir les différents critères à envisager en matière de sécurité du point de vue de la matière à stocker. En particulier, elle avait défini une classification des produits et des critères d'exclusion. L'évolution de la législation (arrêté du 18 Décembre 1992 notamment) amène à envisager une mise à jour de cette classification. C'est l'objet de la première partie de cette étude.

Parallèlement à l'étude de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse (ENSCMu) sur la sécurité chimique, l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP) a réalisé une étude de sûreté en deux parties :

- Approche des problèmes liés à l'hydrogéologie (P. COMBES et E. LEDOUX)
- Aspects mécaniques du problème (G. VOUILLE)

En prenant en compte les deux études précitées (ENSCMu et ENSMP dans ses deux parties) nous identifierons en fin de première partie les risques potentiels à long terme.

L'évaluation de ces risques potentiels à long terme fera l'objet de la seconde partie de l'étude.

PREMIERE PARTIE

LA CLASSIFICATION DES PRODUITS

A) RAPPEL CONCERNANT LES ETUDES PRECEDENTES DE L'ENSCMu

Concernant les possibilités de stockage de produits en site profond, l'étude de l'ENSCMu du 30 Novembre 1990 a notamment donné des recommandations strictes concernant :

- La classification des produits en fonction des risques qu'ils présentent.
- Le respect des consignes de manipulation des produits, autant durant leur phase d'acceptation que durant leur phase de mise en stock.
- Les risques d'inflammabilité et de réactivité des produits, excluant le stockage de tout produit inflammable ou explosible, après étude du comportement thermique prévisible de produits à réactivité non nulle.
- Les consignes à suivre en cas d'incident, qu'il résulte de la manutention des produits ou qu'il survienne au cours du stockage.

En particulier, des exigences strictes menant à des critères d'exclusion ont ainsi été définies :

Critères d'exclusion :

- toxiques biologiques
- produits volatils (à pression de vapeur mesurable) et produits détectables à l'odorat
- produits explosifs
- produits inflammables
- produits liquides et gazeux
- produits organiques réactifs
- produits radioactifs
- produits volumétriquement instables
- déchets provenant de collectes, sous forme de mélanges indéfinissables
- produits réagissant avec l'eau
- produits réagissant avec le sel
- produits thermiquement instables.

Par ailleurs, les déchets ont été répartis en 13 classes définies comme suit :

Classes de stockage :

- Classe 1 : Sels de trempe cyanurés
- Classe 2 : Sels de trempe neutres
- Classe 3 : Déchets arséniés
- Classe 4 : Déchets chromiques
- Classe 5 : Déchets mercuriels
- Classe 6 : Terres polluées et résidus souillés (non organiques par des métaux lourds tels que le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb, le fer, le thallium, l'étain...
- Classe 7 : Résidus de l'électronique tels que le gallium
- Classe 8 : Déchets de galvanisation, rétentats de filtration
- Classe 9 : Résidus d'incinération de déchets
- Classe 10 : Produits phytosanitaires non organiques
- Classe 11 : Catalyseurs usés
- Classe 12 : Déchets de laboratoire
- Classe 13 : Déchets à base d'amiante.

B) PROPRIETES DES PRODUITS

L'arrêté de Décembre 1992 spécifie les différentes catégories de déchets admis dans des installations de stockage permanent en exploitation (catégories A, B, C).

Les déchets visés par ce texte sont définis comme "des déchets résultant ou non du traitement de déchets, qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère polluant ou dangereux. De tels déchets sont essentiellement des solides minéraux avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles".

Sont en particulier interdits tous déchets radioactifs, explosifs, inflammables, non pelletables, pulvérulents non préalablement conditionnés en vue de prévenir une dispersion, fermentescibles, contaminés selon la réglementation sanitaire, ainsi que les emballages souillés, depuis le premier Avril 1995.

Il est à remarquer que les seuils d'admission fixés ont été définis pour un stockage en surface, en tenant compte de la nécessité de prévenir les conséquences de tout mécanisme de transport, en particulier par l'eau, des déchets stockés et qu'ils ne s'appliquent pas à des stockages souterrains.

Dans le cas des stockages de surface, la garantie de non contact total avec l'eau à très long terme présente des inconnues au niveau de la faisabilité technique, eu égard au manque de recul, ne permettant que de modéliser, à défaut d'avoir expérimenté dans des conditions réelles, le vieillissement des dispositifs de confinement des déchets.

Ces critères, applicables à un stockage en surface ont une pertinence limitée dans le temps en raison de l'évolution permanente de la technologie. Des remises à jour périodiques pourraient prendre en compte les problèmes nouveaux engendrés par l'apparition d'autres types de déchets.

Dans un stockage profond du type minier, la séparation des déchets de l'eau se fait non pas par une enveloppe totalement étanche et relativement peu épaisse, mais par une couche à perméabilité extrêmement faible (cf. étude ENSMP) et d'épaisseur énorme. Ceci entraîne des caractéristiques totalement différentes qui feront l'objet de cette étude. Ces caractéristiques sont à relier aux phases coexistantes dans le milieu salin et aux conditions de température et de pression qui règnent à l'horizon de stockage.

Compte-tenu de ces différences existant entre un stockage en surface et le projet de stockage minier STOCAMINE, les déchets admissibles dans le site minier envisagé (et cette étude n'est valable que pour ce site dont elle intègre les particularités tout à fait exceptionnelles) seront ceux qui ne présentent aucun des critères d'exclusion mentionnés au paragraphe A).

Par conséquent, seront admissibles dans ce site :

- 1) Tous les produits admis en stockage permanent tels que spécifiés par l'arrêté de décembre 1992 et satisfaisant en outre aux critères d'exclusion mentionnés au paragraphe A).
- 2) Les produits présentant des risques de solubilité dans l'eau (donc exclus par l'arrêté de Décembre 1992) mais satisfaisant toutes les conditions relatives aux critères d'exclusion du paragraphe A).

L'application de ce principe aux catégories A, B et C de l'arrêté de Décembre 1992 donne les conclusions suivantes :

Catégorie A :

- Résidus de l'incinération : ADMISSIBLES avec restriction pour les suies et cendres qui sont susceptibles de contenir des matières diverses qui les rendent incompatibles à l'admissibilité eu égard aux critères d'exclusion.

- Résidus de la métallurgie : ADMISSIBLES, sauf les boues d'usinage contenant des hydrocarbures.
- Résidus de forages résultant de l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures : EXCLUS, sauf s'ils satisfont aux critères d'exclusion.
- Déchets minéraux de traitement chimique : ADMISSIBLES, avec restriction pour les alcalins qui sont susceptibles de réagir avec l'eau et ne sont donc pas admissibles avant neutralisation ou stabilisation par un procédé adéquat, et restriction pour les catalyseurs qui sont susceptibles de contenir des matières organiques qui entraînent leur exclusion.

Catégorie B :

- Résidus de traitement d'effluents industriels et d'eaux industrielles, de déchets ou de sols pollués : ADMISSIBLES ; pour être admissibles, ces déchets doivent au préalable être testés quant à leur admissibilité eu égard aux exigences et critères d'exclusion.
- Résidus de l'incinération : ADMISSIBLES.
- Résidus de peintures : EXCLUS, sauf s'ils satisfont aux critères d'exclusion.
- Résidus de la métallurgie : ADMISSIBLES. Ces déchets sont admissibles à condition satisfaisante aux critères d'exclusion. Ils doivent en outre être stabilisés du point de vue de leur système cristallin à la température de stockage.
- Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries : ADMISSIBLES, sous réserve qu'ils satisfassent aux exigences requises.
- Résidus d'amiante : ADMISSIBLES.
- Réfractaires et autres minéraux usés et souillés : ADMISSIBLES.

Catégorie C :

Il s'agit de déchets admis au cas par cas. Pour être admissibles, les produits doivent au préalable être testés.

C) IDENTIFICATION DES RISQUES POTENTIELS A LONG TERME

Compte-tenu des conclusions de l'étude de sécurité chimique et de l'étude de sûreté, les principaux problèmes potentiels que peuvent générer les déchets admissibles par STOCAMINE proviennent de leur éventuelle mobilité. Cette mobilité peut avoir plusieurs origines :

Le contact avec la nappe phréatique :

L'Ecole des Mines de Paris envisage cette hypothèse. En supposant une perméabilité largement surestimée (cf. p. 29-30), on arrive à la conclusion que la contamination des couches aquifères supérieures n'aura lieu au plus tôt que 2300 ans après l'abandon total du site. En fait, cette étude fait abstraction des paramètres thermodynamiques qui font que cette hypothèse est quasi impossible à réaliser, l'eau ne pouvant en aucun cas pénétrer de façon profonde dans un gisement salifère du type chlorure de sodium ou chlorure de potassium. Les raisons à cela sont multiples et d'ailleurs très bien vérifiées par l'observation (Etude Ecole des Mines Paris p. 22). Ces remarques justifient que les raisons menant à une étanchéité aussi surprenante d'un site constitué de matières hydrosolubles fassent l'objet d'un examen approfondi qui constituera la deuxième partie de la présente étude.

Déplacements spontanés de matière par diffusion :

Ce mécanisme résulte de la migration progressive de défauts de structure dans les couches de sel, susceptible d'entraîner dans leur déplacement des matières diverses. Ces phénomènes sont extrêmement lents et seront très réduits dans l'horizon du site du fait de la présence de multiples couches alternées marne-sel mêlées d'anhydrite, qui représentent autant de barrages à la diffusion par rapport à ce qui se passerait dans un environnement de sel pur. Ce mécanisme sera également traité dans la seconde partie de cette étude.

Autres origines de mobilité :

Les mécanismes regroupés dans ce paragraphe correspondent à des scénarios de catastrophe naturelle. Dans le cas de tels événements, l'étude des conséquences sur l'environnement du cataclysme lui-même est prépondérante devant celles d'une éventuelle dispersion des déchets, qui seraient marginales dans un tel cas de figure comme le soulignent les remarques ci-après :

Glissement de terrain :

Ce type de déplacement n'est mentionné ici que pour mémoire. En effet, si en surface, des glissements de terrain peuvent se produire (essentiellement d'ailleurs après des périodes à forte pluviosité), ce type de mouvement de sol est extrêmement rare. En outre, il n'affecte que les couches superficielles du terrain et ne peut donc en aucun cas constituer une cause de déplacement d'un stockage profond.

Déplacements telluriques :

Les mouvements résultant de déplacements en profondeur d'origine tellurique sont liés aux séismes. Toutefois, l'activité sismique affecte principalement les couches superficielles du sol, par des mouvements d'ondes transversales dont l'amplitude donne lieu à des phénomènes extrêmement dévastateurs pour les réalisations architecturales. Par contre, en profondeur, l'onde de choc longitudinale est souvent la seule notable. Cette onde, bien que très intense en amplitude, ne mène pas à des déplacements importants de terrain en profondeur.

En tout état de cause, les phénomènes naturels susceptibles de déplacer le dépôt de déchets ne peuvent qu'engendrer, à une échelle de temps humaine, des déplacements limités, et de surcroît beaucoup plus nocifs à un stockage en surface qu'à un stockage profond. Par ailleurs, si un déplacement brutal d'assez grande envergure pour amener le stockage profond au voisinage de la surface devait se produire, les conséquences pour la vie en surface seraient essentiellement causées par la modification de la topologie superficielle plus que par le risque de contamination par les déchets enfouis.

Entraînement par des effluents gazeux :

Dans ce cas, il s'agit essentiellement de gaz d'origine volcanique, le plus probable étant la vapeur d'eau surchauffée provenant de contacts magmatiques avec les couches aquifères profondes (secondaires). Dans ce cas de figure, on pourrait bien assister à une dissolution locale de l'enveloppe de sel. Il faut considérer la probabilité extrêmement faible de ce risque, qui est la probabilité composée de l'apparition d'un volcanisme actif dans notre région et de la localisation précise de ce volcanisme sous le site de stockage. Enfin, il faut relativiser la pollution engendrée par ce phénomène, eu égard au bouleversement de la surface locale qu'entraîne inévitablement l'apparition d'un volcan sur un site préalablement indemne de volcanisme.

Le contact avec des matériaux d'origine magmatique :

Même si l'Alsace reste une région d'effondrement localement marquée par le volcanisme, l'activité volcanique actuelle est nulle et le site retenu pour le stockage profond est éloigné de toutes les failles actives susceptibles de donner lieu à des manifestations d'origine tellurique importantes. C'est pourquoi, même si l'on ne peut écarter complètement cette hypothèse, elle reste hautement improbable. Par ailleurs, si un contact des déchets avec des laves devait se produire, il en résulterait vraisemblablement une dissolution, voire une vitrification des déchets par le magma en fusion. Il importe de noter qu'un tel volcanisme, capable de ramener au voisinage de la surface des composés initialement enfouis à six cents mètres de profondeur entraînerait inmanquablement des perturbations extrêmement importantes de la topologie superficielle. Ces perturbations seront sans commune mesure avec une éventuelle pollution due aux déchets enfouis.

SECONDE PARTIE

L'ETANCHEITE A LONG TERME DU SITE

Comme le montre l'étude de sûreté réalisée par l'Ecole de Mines de Paris, le débit d'eau éventuel d'envoyage de la mine après remblayage des puits ne peut être que très lent. Par conséquent, il permet l'établissement de conditions thermo-dynamiques d'équilibre entre une solution saline et son environnement.

D'un point de vue physico-chimique, les conditions d'équilibre sont atteintes dans un système lorsque le potentiel énergétique (c'est-à-dire la quantité d'énergie stockée par unité de quantité de matière) est le même dans les deux domaines respectivement en équilibre l'un avec l'autre.

Afin de bien comprendre le comportement des milieux hétérogènes (c'est-à-dire constitués de phases multiples, solides, liquides ou gazeuses), il faut au préalable définir les notions essentielles que sont la constante de partage, l'activité, le potentiel chimique et la saturation.

Constante de partage K

Lorsqu'une impureté X est présente à la fois dans deux phases A et B en contact et à l'équilibre, il en résulte deux concentrations en général différentes de X dans A et de X dans B notées X_A et X_B .

On appelle constante de partage le rapport (X_A / X_B). Plus cette constante est élevée, plus le produit A constitue un solvant apte à extraire l'impureté X du corps B.

Activité Chimique

L'activité chimique correspond, dans une certaine mesure, à la tendance qu'a un produit à quitter le milieu dans lequel il se trouve. De façon pratique, l'échelle d'activité a été définie à partir des produits purs dans leur état standard (25 °C, pression atmosphérique). Dans ces conditions, TOUT PRODUIT SEUL DANS SA PROPRE PHASE a par définition, une activité égale à l'unité.

Dans d'autres conditions, l'activité peut, en première approximation (en supposant les coefficients d'activité égaux à l'unité, approximation suffisante que nous ferons toujours par la suite dans le cadre de cette étude), être définie comme le rapport de la concentration effective dans le milieu considéré à la concentration à saturation dans ce milieu.

En effet, la saturation correspond à l'équilibre entre une espèce en solution et la même espèce seule dans sa propre phase. Comme l'équilibre correspond à l'égalité des activités entre les deux milieux et que par définition, l'activité du produit dans la fraction non dissoute est égale à 1, il en est de même pour l'espèce en solution saturée. C'est pourquoi, la concentration à saturation peut servir de référence d'activité chimique.

Potentiel chimique

Le potentiel chimique est défini comme étant le rapport de l'énergie à la quantité de matière. Dans les conditions habituelles, c'est l'énergie chimique qui représente la contribution essentielle définissant le comportement de la matière. Toutefois, une fois que les équilibres chimiques (au sens habituel du terme, c'est à dire égalisant les potentiels d'origine strictement chimique) sont établis, les autres contributions (effets de surface, d'altitude, etc...) susceptibles de modifier, même faiblement, l'énergie stockée par unité de quantité de matière, deviennent prépondérants.

Le potentiel chimique est relié à l'activité par la relation :

$$\mu = \mu_0 + RT \text{Log } a$$

a : activité chimique (sans unités) (rapport de la concentration effective à la concentration à saturation dans les conditions fixées)

μ_0 : potentiel chimique de référence (J/mol)

μ : potentiel chimique (J/mol)

Log : logarithme népérien

Saturation

Par définition, la saturation correspond à l'état d'équilibre entre une solution et le produit dissous seul dans sa propre phase, ou, ce qui revient au même, à la solubilité maximum d'un corps donné dans un solvant.

Exprimée sous cette forme, on pourrait penser que la saturation ne dépend que de la nature du solvant et du soluté ainsi que des conditions physico-chimiques (température et

pression). En particulier, il n'apparaît pas ici de dépendance de la solubilité d'un sel en fonction de la position du sel dans le solvant, ni de dépendance de la solubilité en fonction de la granulométrie du sel. Or cette dépendance existe bel et bien, même si ses effets sont en général faibles en regard de ceux engendré par des variations de concentration liées à des apports de sel, de solvant ou à des fluctuations de température qui modifient la limite de saturation.

La dissolution d'un sel entraîne à la saturation (équilibre solide / solution) une égalité des potentiels chimiques du sel en solution et du sel solide. Si au laboratoire, sur une durée de quelques heures, la concentration est le seul facteur important de potentiel chimique, il n'en est plus du tout de même dans un site où le temps d'évolution atteint des années, voire des siècles. Dans ce cas, le potentiel chimique μ d'une espèce en solution doit non seulement intégrer la contribution de la concentration, mais également celle des énergies de surface et de gravité. En effet, le sel cristallisé étant plus dense que la solution saturée, son potentiel chimique $\mu = \mu_0 + RT \text{ Log } a$ habituellement pris en compte doit être majoré des facteurs suivants :

$$\mu = \mu_0 + RT \text{ Log } a + (gh) (V_{\rho_{\text{sel}}}^* - V_{\rho_{\text{sol sat}}}^{**}) + A S^* \quad (I)$$

- a : activité chimique (sans unités) (rapport de la concentration effective à la concentration à saturation dans les conditions fixées)
- μ_0 : potentiel chimique de référence (J/mol)
- μ : potentiel chimique (J/mol)
- g : accélération de la pesanteur (m/s²)
- h : différence d'altitude entre deux extrêmes d'une même solution (m)
- R : constante des gaz parfaits (J/°/mol)
- T : Température absolue (K)
- V^* : Volume molaire du sel (m³/mol)
- V^{**} : Volume molaire du sel en solution saturée (m³/mol) (en première approximation identique à V^*)
- ρ_{sel} : masse volumique du sel (kg/m³)
- $\rho_{\text{sol sat}}$: masse volumique de la solution saturée (kg/m³)
- A : Energie superficielle de l'interface solution-sel (J/m²)
- S^* : Surface spécifique du sel dans la zone considérée (m² / mol)

Or dans un milieu tel que le gisement salin en zone profonde, les conditions physico-chimiques (pression, température, hygrométrie) sont maintenues parfaitement constantes en raison de la profondeur du site de stockage (-500 m) et de l'épaisseur du toit de sel le recouvrant (250 m). C'est pour cette raison que les phénomènes secondaires mentionnés précédemment peuvent se manifester librement, en l'absence de tout autre phénomène perturbateur (lié à des fluctuations de concentration) qui sous d'autres conditions les masquerait aisément.

Les facteurs que nous venons de mentionner sont à l'origine de deux phénomènes de transfert de matière qui sont schématisés par les figures 1 et 4. Ces deux modes de transfert de matière font l'objet de l'étude quantitative ci -dessous :

1 - TRANSFERT DE MATIERE PAR GRAVITE

Ce mode de transfert est illustré par la figure 1.

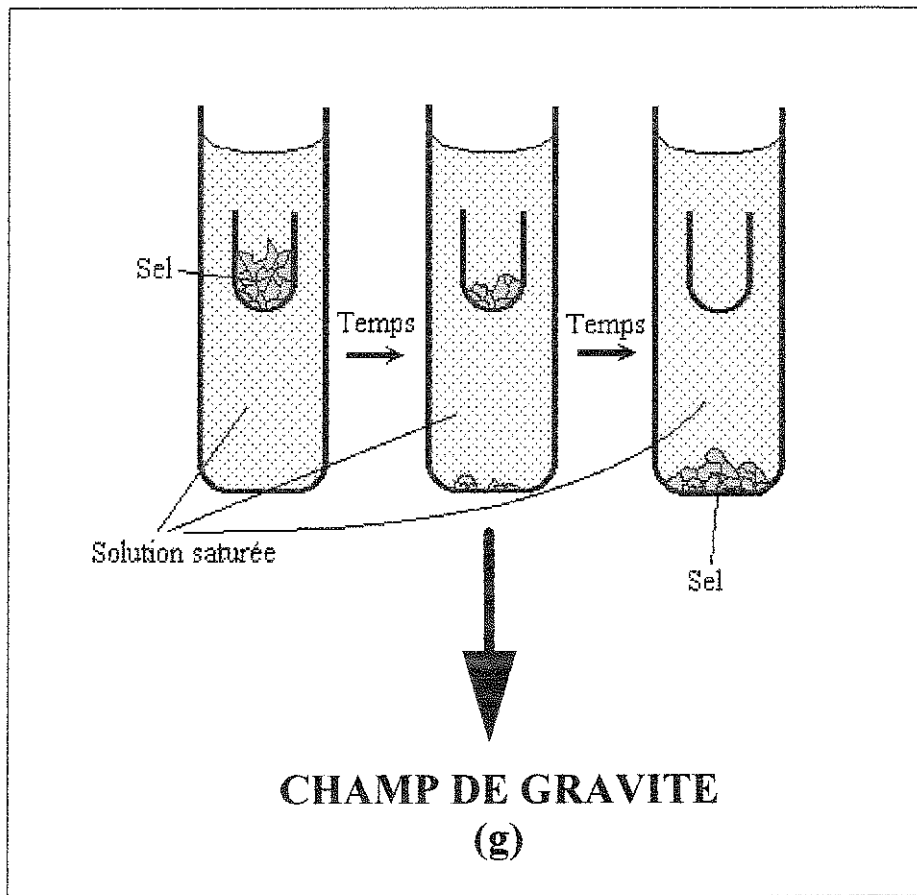


Figure 1 : Transfert du sel par gravité dans une solution saturée

Aisément observable au laboratoire (pour les électrodes de référence saturées) à l'échelle de temps du mois, ce phénomène se traduit par la disparition progressive de sel stocké en position haute dans un tube contenant une solution saturée du même sel. En même temps que le sel se dissout en position haute, il recrystallise au point le plus bas de la solution saturée.

Ce phénomène s'explique comme suit :

Si l'on considère l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = \mu_0 + RT \text{Log } a + (gh) (V_{\rho_{\text{sel}}}^* - V_{\rho_{\text{sol sat}}}^{**}) + A S \quad (I)$$

On constate qu'elle contient trois termes :

$\mu_0 + RT \text{ Log } a$ qui correspond à la dépendance du potentiel chimique de la concentration

$(gh) (V_{\rho_{\text{sel}}}^* - V_{\rho_{\text{sol sat}}}^{**})$ qui correspond à la dépendance du potentiel chimique de l'altitude du sel dans la solution

$A S^*$ qui correspond à la dépendance du potentiel chimique de l'énergie spécifique de surface du sel

Si l'on néglige les effets de surface spécifique, l'expression du potentiel chimique devient :

$$\mu = \mu_0 + RT \text{ Log } a + (gh) (V_{\rho_{\text{sel}}}^* - V_{\rho_{\text{sol sat}}}^{**}) \quad (\text{II})$$

Afin d'estimer l'efficacité de cette contribution dans les mécanismes de migration du sel, il faut non seulement considérer l'aspect thermodynamique mais aussi l'aspect cinétique du comportement étudié.

Cet effet n'ayant jamais été étudié auparavant, à défaut d'une étude expérimentale dans des conditions réelles, le moyen qui paraît pouvoir donner une estimation fiable du comportement prévisible est de comparer l'effet de l'altitude du sel à une sursaturation.

En effet, si l'on se réfère à la figure 2, donnant la vitesse de croissance superficielle en fonction de la sursaturation, on constate que les données bibliographiques sont suffisantes pour envisager cette estimation à des températures voisines de 40 °C.

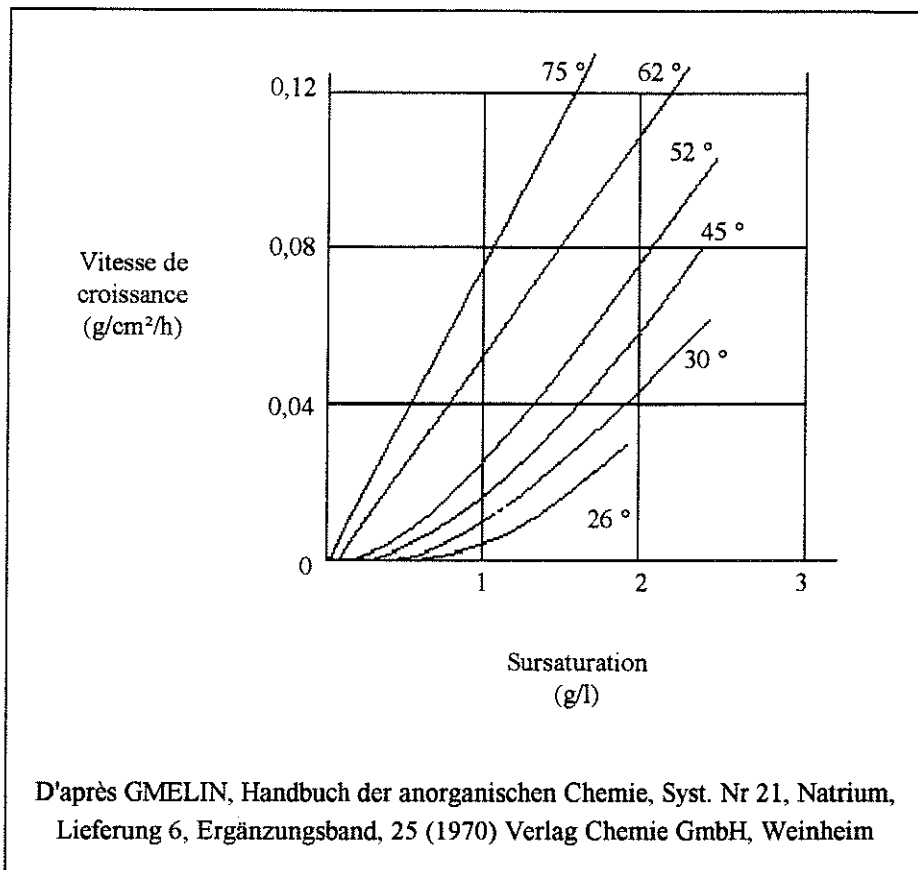


Figure 2 : Vitesse de croissance de NaCl à partir de solutions sursaturées à différentes températures

Par ailleurs l'expression (II) du potentiel chimique permet d'assimiler l'augmentation de l'altitude du sel au contact d'une solution saturée à une sursaturation. En effet, les deux termes de l'équation (II) peuvent être égalisés en termes énergétiques, ce qui établit une identité entre une variation de l'activité du sel en solution (premier terme) et une élévation de l'altitude du sel non dissous (deuxième terme).

Le diagramme de solubilité du chlorure de sodium et du chlorure de potassium dans l'eau (figure 3) permet de connaître la quantité de chlorure de sodium dissous à saturation.

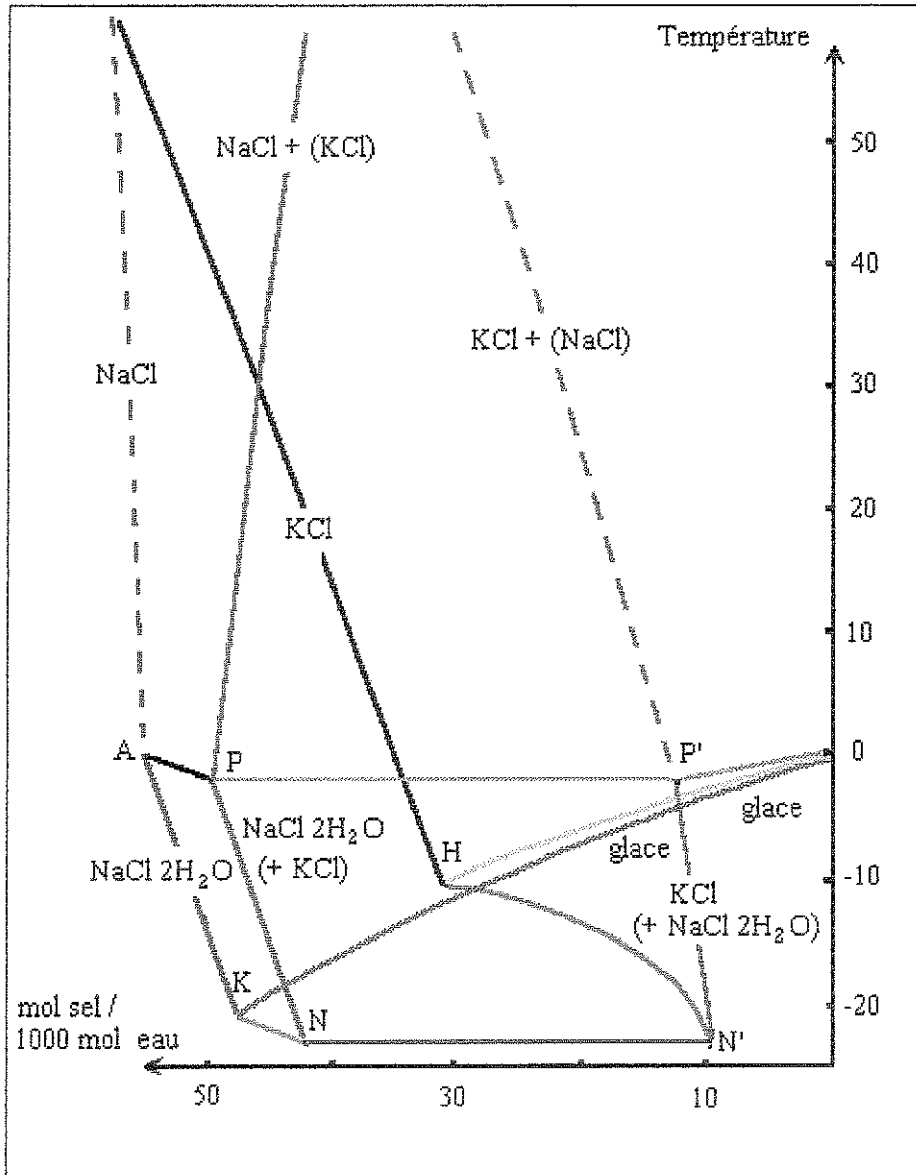


Figure 3 : Diagramme de solubilité NaCl - KCl

D'après ce diagramme, aux environs de 40 °C en fonction du rapport NaCl/KCl en solution, on peut dissoudre environ 50 moles de sel dans 1000 moles d'eau (données extraites de : D'ANS J., KALIFORSCHUNGSANSTALT G.m.b.H., Berlin.). En équivalent NaCl (masse moléculaire arrondie à 59 g/mol) dans l'eau (masse moléculaire : 18 g/mol), cela correspond à :

$$\frac{50 \times 59}{(50 \times 59) + (1000 \times 18)} = \frac{2950 \text{ g de sel}}{20950 \text{ g de solution}}$$

Compte-tenu de la densité de la solution saturée de NaCl arrondie à 1,20 g/ml (cf. GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 21, Natrium, Lfg 7, 47, Verlag Chemie, Weinheim (1973)), cela représente une solubilité arrondie à 170 g/l. Une sursaturation de 1 g/l correspond donc à un accroissement de potentiel chimique $d\mu/dc$ de :

$$d\mu / dc = RT \ln (C/C_{\text{sat}}) = 8,31 \times 313 \ln (171/170)$$

Donc, en approximation linéaire pour de faibles valeurs de sursaturation :

$$d\mu/dc = 15,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{g/l})^{-1} \quad \text{pour NaCl à } 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

Faute de références bibliographiques suffisantes et compte-tenu de la similitude des ordres de grandeur de la solubilité de KCl et de NaCl, la valeur arrondie de 15 J · mol⁻¹ · (g/l)⁻¹ constitue une bonne approximation de la variation du potentiel chimique du sel dissous en fonction de la sursaturation à 40 °C, que ce soit pour KCl ou NaCl (une variation de 100 % de la solubilité n'entraînerait qu'environ 30 % de déviation de cette valeur).

Il reste alors à comparer cette variation à celle résultant de l'élévation en altitude de sel non dissous dans une saumure saturée.

La différence entre la masse volumique du chlorure de sodium (2,164 g/cm³) (GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, 21, 6, 80 (8° Ed) Verlag Chemie, Weinheim 1973) et la masse volumique de la solution saturée à 40 °C (1,192 g/cm³) (GMELIN, cf. ci-dessus, p 47), peut être, compte-tenu de la précision requise, approximée à :

$$\Delta\rho = 1 \text{ g/cm}^3$$

D'après la relation (II) mentionnée précédemment :

$$\mu = \mu_0 + RT \text{Log } a + (gh) (V_{\rho_{\text{sel}}}^* - V_{\rho_{\text{sol sat}}}^{**})$$

une mole de chlorure de sodium (masse moléculaire approximée à $M = (23 + 36) = 59 \text{ g/mol}$ élevée à une hauteur h de 1 m aura son potentiel augmenté d'une valeur $d\mu/dh$ de :

$$d\mu/dh = (M/\rho_{\text{sel}}) \times \Delta\rho \times g = (59 \cdot 10^{-3} / 2,16) \times 1 \times 9,8$$

$$d\mu/dh = 0,27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

Si l'on compare cette valeur à la valeur de 15 J/mol correspondant à une sursaturation de 1 g/l, on constate qu'une hauteur de 55 m (15/0,27) environ de sel (chlorure de sodium) est équivalente à une sursaturation de 1 g/l.

Si l'on se réfère alors aux données de la figure 2, on constate qu'une telle sursaturation correspond à une vitesse de croissance cristalline :

$$v_c \text{ de } 0,02 \text{ g. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

En d'autres termes, si l'on avait une cavité verticale de 55 mètres de haut, remplie de saumure saturée, supposée homogénéisée pour éviter les limitations de vitesses de transfert dues à la diffusion par gradient de concentration, le fond de la cavité remonte à une vitesse de V_c/ρ_{sel} soit 0,02/2,16 cm/h, ce qui est très voisin de 0,1 mm/h. En même temps, le toit de la cavité remonte à une vitesse du même ordre de grandeur.

Cela montre qu'une poche d'eau présente dans une couche de sel va progressivement être éliminée vers la partie haute du dépôt de sel. En particulier, des fissures ou des poches remplies de saumure vont par ce phénomène progressivement migrer vers le haut du dépôt de sel à une vitesse que l'on peut estimer à $0,1 \times 24 \times 365$ soit 876 mm/an que l'on peut arrondir à 1 m/an.

Cette estimation constitue une valeur indicative. Elle prend en compte un certain modèle (cavité verticale parfaitement agitée), mais n'envisage qu'un transfert du toit de la cavité vers le fond. Dans un cas réel, il n'y a en principe pas d'agitation, mais les contributions des parois doivent aussi être prises en compte et compensent en partie le ralentissement dû à l'absence d'agitation. Dans la pratique, les vitesses de transfert de matière sont comprises entre zéro (absence d'agitation ou dépôt sur la paroi de films d'impuretés bloquant les mécanismes de dissolution-recristallisation) et la valeur donnée par l'estimation ci-dessus. Un affinement plus précis de la valeur surestimée ci-dessus nécessiterait impérativement des essais en conditions réelles afin de pouvoir paramétrer convenablement un modèle plus proche de la réalité, intégrant notamment les conséquences du degré géothermique et de la présence d'impuretés naturelles.

Ceci mène donc au bouchage des fissures par gradient d'altitude dans un dépôt salin minier :

Compte-tenu de la contribution de la gravitation que nous venons d'étudier, une saumure saturée dissout donc du sel dans sa partie haute et le recristallise dans sa partie basse. Ce phénomène mène à l'obstruction progressive totale et à la prise en masse de tous les passages d'eau inférieurs dans une couche de sel. Parallèlement, les poches d'eau sont rejetées par le toit du dépôt salin. Si ces phénomènes restent, en général, peu importants sur des périodes brèves en raison des vitesses de diffusion relativement faibles résultant de la faiblesse des variations de potentiel chimique avec l'altitude, ils deviennent par contre prépondérants dès que les écoulements se font à faible vitesse, dans des conditions proches de l'équilibre. A terme, ce phénomène suffit à imperméabiliser totalement une couche de sel.

2 - TRANSFERTS PAR EFFETS DE SURFACE

Une autre contribution au transfert de sel en présence d'humidité est constituée par les effets de surface. Comme précédemment, on peut intégrer cette contribution dans l'expression du potentiel chimique, qui prend, si l'on néglige cette fois les effets de la gravité, l'expression ci-dessous :

$$\mu = \mu_0 + RT \text{Log } a + A S^* \quad (\text{III})$$

Cette contribution est mise en évidence par le comportement d'un mélange de cristaux de tailles différentes dans une même solution saturée. Les cristaux de petite taille disparaissent assez rapidement, les cristaux de taille moyenne plus lentement, alors que les cristaux de grande taille grandissent. La figure 4 illustre ce comportement.

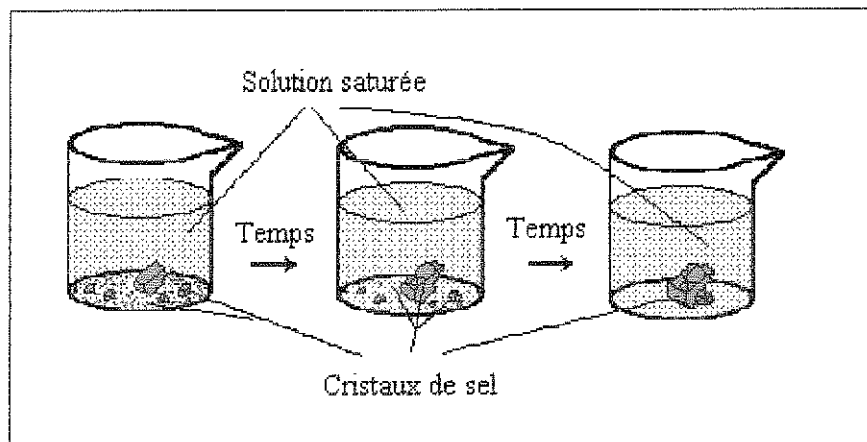


Figure 4 : Transfert de sel par effet de surface dans une solution saturée

Simultanément à leur grossissement, les cristaux font apparaître des échelottes au voisinage de leurs arêtes, de façon à réduire la courbure locale au voisinage des arêtes. Ce phénomène est lié à la réduction de la surface spécifique des cristaux, minimisant ainsi le potentiel total par réduction de l'énergie de surface. En effet, de toutes les formes tridimensionnelles, c'est la sphère qui présente la plus petite surface spécifique. Elle vaut dans ce cas :

$$S/V = 4 \pi R^2 / (4 / 3 \pi R^3) = 3/R$$

avec S : surface de la sphère ; V : volume de la sphère ; R : rayon de la sphère.

En particulier, toute courbure plus forte que celle correspondant à une forme sphérique entraîne un accroissement local de la surface spécifique. Ceci est notamment le cas au voisinage des arêtes cristallines. Ce phénomène est encore plus marqué au voisinage des sommets, points de concours des arêtes.

Lorsqu'un cristal grossit librement dans une solution, la croissance tend à égaliser le potentiel sur l'ensemble du cristal. C'est pourquoi, au voisinage de sommets et des arêtes se produit un développement en échelettes, permettant par des zones localisées à courbure négative d'obtenir une courbure moyenne plus faible et des formes approchant globalement mieux la forme idéale sphérique.

C'est ce qu'illustre la figure 5, montrant qu'un cristal de petite taille ne va pas grossir de façon homothétique, mais va créer de nouvelles cristallites faisant tendre sa forme vers la sphère.

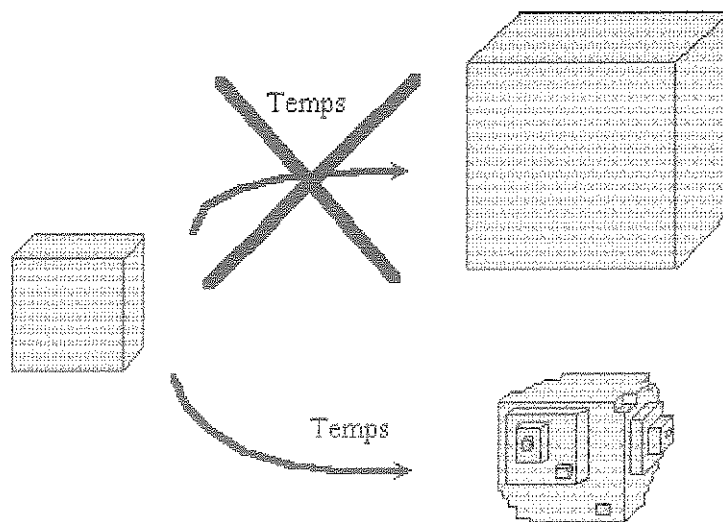


Figure 5 : Croissance cristalline en solution saturée

Si le cristal croît non dans une solution libre, mais dans le voisinage dense d'autres cristaux, comme c'est le cas dans un dépôt salin, seuls les joints de grain, présentant des épaisseurs très faibles, dépendant du degré d'hygrométrie du sel, sont liquides. Ces joints de grains drainent les impuretés, lesquelles vont finir par bloquer les croissances cristallines par création d'une surface à concavité très marquée (et à courbure positive) à leur voisinage. Par ailleurs, la rencontre d'une autre surface cristalline croissant en sens inverse et dont l'épistaxie est impossible en raison de la concentration des impuretés aux joints de grains peut également bloquer la croissance cristalline. Ces phénomènes vont mener à des formes relativement arrondies des cristaux, minimisant la surface totale.

Comme précédemment, il reste à faire une estimation de la vitesse de ces phénomènes en comparant les contributions des énergies de surface à une sursaturation.

Il est difficile de trouver des références fiables sur les énergies de surface du chlorure de sodium ou de potassium cristallins en saumure saturée. Si l'on admet un comportement voisin de celui décrit pour le fluorure de sodium NaF (179 erg/cm², GMELIN, 21, 6, 25), on peut estimer cette énergie à environ $2 \cdot 10^{-5}$ J/cm².

Si l'on s'intéresse par exemple à une fissure de 0,1 mm d'épaisseur, le sel à déposer dans cette fissure pour la combler aura un volume V^{***} par cm² de surface de $0,01 \times 1 \times 0,5$ (car 1 cm² de fissure correspond à 2 cm² de surface de paroi) soit $5 \cdot 10^{-3}$ cm³/cm².

Ce volume correspond à une quantité de sel q exprimée en moles égale à :

$$q = V^{***} \times \rho_{\text{sel}} \times M = 5 \cdot 10^{-3} \times 2,16 \times 69 = 0,75 \text{ J/mol}$$

En procédant comme pour l'effet dû à la gravité, on trouve dans ce cas une vitesse de croissance cristalline de la paroi de l'ordre de 0,3 mm/h. Comme les deux parois vont contribuer au bouchage de la fissure, il faudra donc un temps de l'ordre de dix minutes pour obturer une fissure de 0,1 mm d'épaisseur.

Toutefois, ce calcul ne tient pas compte de la présence éventuelle d'impuretés ralentissant cette croissance. Mais même en admettant un bouchage de 99 % de l'espace intergranulaire par des insolubles, (ce qui est quasiment impossible en raison de la porosité naturelle des matières pulvérulentes) ce temps serait porté à 1 000 minutes, soit moins d'un jour.

Ceci mène donc à un effet de bouchage des fissures par effet de surface :

Cette deuxième contribution complète la première dans toutes les fissures étroites, caractérisées localement par une surface spécifique importante. Le système tend à réduire son énergie en supprimant l'énergie interfaciale. Ceci conduit à un bouchage progressif des fissures d'autant plus rapide qu'elles sont plus fines, ce qui assure un transport plus rapide de la matière par diffusion transversale.

3 - EFFETS DUS AU DEGRE GEOTHERMIQUE

Un autre effet, non encore pris en considération, est la variation de la solubilité des sels en fonction de la température. Très marquée pour le chlorure de potassium, cette variation est encore très nette pour le chlorure de sodium. Compte-tenu du gradient thermique d'origine

géothermique (environ 1 °C pour 40 m) et si malgré tous les autres phénomènes mentionnés ci-dessus il devait néanmoins subsister une remontée de saumure depuis les couches profondes vers la nappe phréatique, le refroidissement consécutif à la remontée du liquide, saturé dans les couches profondes, vers les zones plus froides proches de la surface, provoquerait une recristallisation du sel menant à terme à l'obstruction totale du passage initial.

Ce comportement se déduit du diagramme de solubilité de la figure 3 et du diagramme de phases ternaires H₂O - NaCl - KCl de la figure 6.

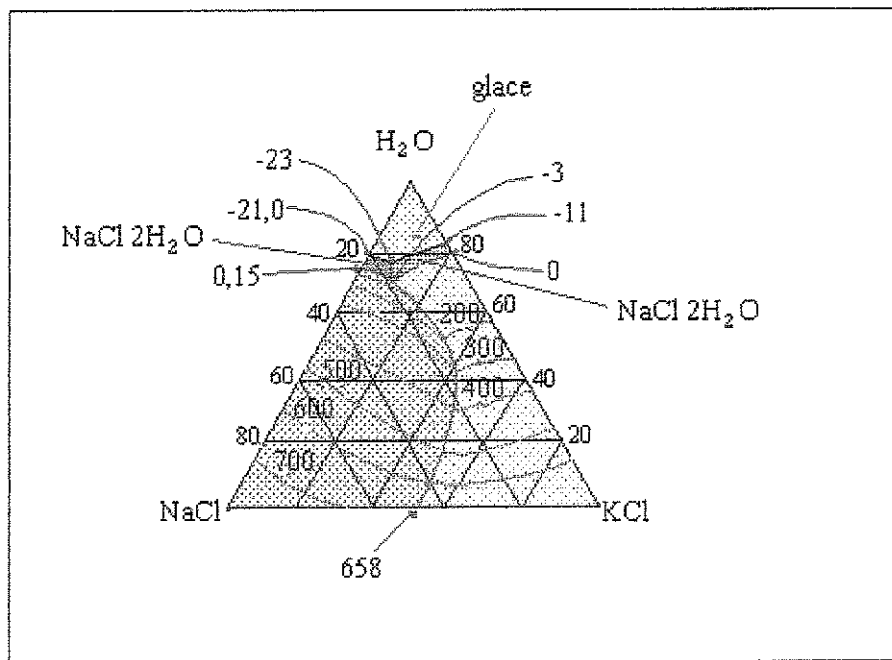


Figure 6 : Diagramme ternaire Eau - NaCl - KCl

Ceci mène donc à un effet de bouchage par gradient thermique :

L'ensemble de ces phénomènes confirme l'imperméabilité et la siccité observée des couches salines exploitées par les mines de potasse. Ce phénomène est aussi responsable de la pérennité des gisements salins qui, si un écoulement hydraulique de quelque nature que ce soit eût été possible, n'auraient pas manqué d'être dissous au fil des âges géologiques, ce d'autant plus que de nombreuses failles parcourant le sous-sol au-dessus du gisement constituaient autant de raisons d'amener l'eau de la nappe phréatique à son contact.

Conclusion :

Cette étude thermodynamique montre clairement que tout écoulement d'eau dans des couches salées profondes se colmate de lui-même et ne peut en aucun cas constituer un vecteur à long terme de matière.

Les causes de ce comportement sont multiples et agissent de façon synergétique. Par conséquent, aucune pollution significative ne peut être occasionnée par un contact direct avec la nappe phréatique.

4 - LA DIFFUSION A LONG TERME DES PRODUITS STOCKES

La question posée dans ce paragraphe est celle de l'hétérodiffusion des produits dans le milieu par migration progressive de défauts de structure cristalline.

Le milieu géologique dans lequel seront situés les produits est un système complexe, où le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, les marnes, les anhydrites, l'humidité résiduelle et toutes les impuretés naturellement présentes sont en interaction. Il serait irréaliste de chercher à modéliser le comportement de ce milieu.

Par contre, il est intéressant d'étudier un modèle simple de caractéristiques voisines afin d'en extrapoler une évaluation par excès du comportement du gisement salin.

On retiendra comme modèle un système diphasique constitué de grains de sel solides entourés de joints de grain constitués d'une saumure saturée liquide. Bien que l'on ne dispose pas des données concernant les coefficients d'hétérodiffusion dans de tels systèmes, il paraît raisonnable de pouvoir assimiler ce système à un autre système diphasique analogue dont l'étude diffusionnelle a été faite en détail (cf. WALTER, S. Contribution à l'Etude d'Alliages Binaires entre Sodium et Traces d'autre Métal Alcalin, Thèse d'Etat n° 06811664, UHA, Mulhouse (Décembre 1987)).

De ce travail, il ressort les points suivants :

Le flux de matière diffusée est proportionnel au coefficient de diffusion du système diphasique.

La taille des grains est sans influence sur le coefficient de diffusion intergranulaire d'un tel système.

Pour un rapport volumique de l'ordre de 0,5% entre phase liquide intergranulaire et phase solide des grains proprement dits, la contribution de la diffusion intergranulaire D_i est environ 1,5 fois plus importante que celle de la phase solide.

Dans ces conditions, on peut donc admettre un coefficient de diffusion moyen D_m environ 2,5 fois supérieur (soit $D_m = D_s + D_i = 1 + 1,5$ correspondant respectivement aux contributions des grains seuls et des joints de grains) à celui que l'on peut observer dans le solide seul.

Si l'on admet aux températures considérées une valeur déjà majorée du coefficient de diffusion dans la phase solide $D_s = 3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on est amené à une valeur du coefficient de diffusion moyen de l'ordre de :

$$D_m = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

qui constitue une estimation largement majorée de la réalité, le coefficient de diffusion de référence D_s utilisé pour les calculs correspondant à celui d'un solide déformable et donc a priori bien plus élevé que celui d'un solide bien cristallisé tel que le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium.

Dans ce cas, en régime permanent, si l'on admet des concentrations extrêmes de produits polluants de l'ordre de 500 kg/m^3 au niveau du stockage, le gradient de concentration DC (concentration divisée par la distance à franchir) obtenu sur une hauteur de 600 m qui correspond à la profondeur de l'horizon de stockage sera de $DC = C/P = 500/600$, soit $0,85 \text{ kg/m}^3/\text{m}$ (P étant la profondeur du site).

Pour une superficie S de 1 km^2 (soit $1\,000\,000 \text{ m}^2$) de site de stockage, le flux de matière dm/dt vers la surface aura pour expression :

$$dm/dt = S \times DC \times D_m = S \times C/P \times D_m$$

Une application numérique de cette relation nous donne une évaluation par excès du comportement du site en retenant :

- D_m Coefficient de diffusion moyen du système établi sur la base de grains de sel, alors que la diffusion dans des couches marneuses est beaucoup plus réduite
- C 500 kg/m^3 : cette valeur correspond à une concentration pour un produit stocké à l'état pur et plus soluble dans l'eau ou le sel solide que le chlorure de potassium ou le chlorure de sodium eux-mêmes. Les solubilités réelles sont toujours bien inférieures et la quasi-totalité des sels ou oxydes de métaux lourds ont des solubilités de mille à plus d'un million de fois inférieures à cette hypothèse.

Pour une surface S de 1 km^2 et une profondeur P de 600 m, le flux théorique vaudrait dans ces conditions (valeur arrondie à 10 mg/s) :

$$dm/dt = 10^6 \times 0,85 \times 10^{-11} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$$

Cette valeur majorante peut donc être estimée à 10 mg de pollution totale par kilomètre carré et par seconde soit en un an environ 300 kg de produit par kilomètre carré.

Si l'on admet une densité moyenne du sol de l'ordre de 3, une couche de terre de 1 mètre d'épaisseur aurait sur cette surface une masse de 3 millions de tonnes.

Cela signifie que dans ces conditions extrêmes, même si toute la pollution due à un produit supposé totalement soluble dans tous les milieux qu'il peut rencontrer remontait du stock pour se concentrer préférentiellement dans une couche mince de 1 mètre d'épaisseur au voisinage de la surface du sol, la concentration en déchets de cette dernière n'augmenterait que de 0,1 partie par million par année. Or cette valeur est pour la plupart des éléments largement inférieure à la teneur naturelle.

ANALOGUES NATURELS

Les conclusions relatives aux conséquences de la diffusion à long terme sont par ailleurs corroborées par les analogues naturels des produits stockés. En effet, les gisements miniers naturels divers (arsenic, sélénium, plomb, mercure ou autres métaux lourds...) n'occasionnent pas de pollution anormale de leur environnement, alors que sur bien des sites, des produits à teneur localement particulièrement élevée (minerais en particulier) sont situés bien plus près de la surface du sol ou de la nappe aquifère.

Il apparaît donc d'après cette étude que compte-tenu de la présence de multiples couches alternées sel-marne dans le site ainsi que de la faible hygrométrie du sel gemme, les opérations de stockage prévues dans le projet stocamine ne peuvent en aucun cas provoquer de pollution significative par effet de diffusion.

Enfin, en cas de catastrophe géologique majeure noyant sous la mer la plaine d'Alsace, les remarques précédentes resteraient valables. Et le stockage profond resterait prisonnier dans sa lentille de sel étanche. Il faut remarquer par ailleurs que dans ce cas extrême, la dilution par l'eau de mer en cas de contact même prolongé avec des produits à solubilité limitée n'engendrerait là encore aucune pollution majeure, les produits dissous ne passant que très lentement dans l'écosystème qui les regrouperait à terme sous forme insoluble dans les sédiments.

CONCLUSION GENERALE

L'étanchéité à court terme étant assurée par le service d'exploitation du stockage, cette étude s'est préoccupée essentiellement des problèmes que pose l'étanchéité à long terme du site après cessation de son exploitation.

Cette étude fait ressortir le caractère particulier du stockage en milieu salin, qui paradoxalement en raison de la solubilité des sels offre une garantie quasi totale d'étanchéité parfaite.

Cette étanchéité est confirmée par la stabilité du gisement salin depuis des millénaires, ce qui est en parfait accord avec les conclusions de cette étude.

Bien qu'aucune technique de remblayage des puits ne puisse garantir une étanchéité totale, l'épaisseur des couches de sel traversées ainsi que le gradient thermique d'origine géothermique provoquant rapidement le colmatage par du sel de toutes les fuites éventuelles interdiront toute pollution des eaux de surface.

L'étanchéité obtenue dans le gisement du bassin potassique alsacien est totalemment différente de ce que l'on pourrait obtenir avec d'autres roches imperméables, dans la mesure où un défaut d'étanchéité temporaire se rebouche spontanément par plusieurs phénomènes synergétiques. Dans ce sens, le cas de mines de potasse est fondamentalement différent de celui des stockages en sous-sol calcaires ou encore dans des mines de charbon. Le stockage profond en milieu salin offre des garanties d'isolement à long et très long terme bien supérieures aux stockages en surface; toujours soumis aux agressions d'origine météorologiques, sismiques et oxydatives par la diffusion de l'air à travers les couches de protection, dont l'épaisseur, en tout état de cause n'a rien de comparable avec celle qui résulte d'un stockage profond.

En conclusion de cette étude, il ressort que le site du dépôt salin alsacien présente des caractéristiques uniques en son genre qui le rendent apte à stocker non seulement des déchets insolubles, mais même des déchets solubles dans l'eau ou les sels alcalins, et ce à des teneurs largement supérieures aux normes actuellement en vigueur, pouvant aller jusqu'au produits purs, à condition bien entendu que ces derniers répondent aux conditions d'inertie chimique définies par l'étude de sécurité précédente issue de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse et concernant ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

- D'ANS J., "Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen", Kali-Forschungs-Anstalt G.m.b.H., Berlin., Verlagsgesellschaft für Ackerbau M.B.H. Berlin SW 11 Dessauer Str. 31 (1933).
- BONTE G., Le remblayage des puits aux MDP, Mines et Carrières, Industrie Minérale, 42-47, (02/1992).
- COMBES P., LEDOUX E., "Etude de sûreté d'un projet de stockage de déchets toxiques dans la mine Amélie. Approche des problèmes liés à l'hydrogéologie", Centre d'Informatique Géologique - 35, rue St Honoré F-77305 Fontainebleau Cedex, (1990).
- DE LAGUERIE P., "Le complexe de stockage en cavités salines de manosque", Mines et Carrières, Industrie Minérale, 67-71, (10/1994).
- KAZAN, Y.N., "Comportement thermoélasto-viscoplastique des ouvrages souterrains dans le sel gemme", Thèse, Ecole Nationale Supérieure de Mines de Paris, (8/6/1994).
- MULLER Th., KILLE G., "Etude de Sécurité Chimique", ENSCMu - 3, rue A. Werner F-68093 Mulhouse Cedex, (30/11/1990).
- MULLER Th., KILLE G., "Etude de Sécurité Chimique, Acceptation et Suivi des Déchets" (Texte et Annexes 1 à 7), ENSCMu - 3, rue A. Werner F-68093 Mulhouse Cedex, (21/01/1991).
- GMELIN, "Handbuch der Anorganischen Chemie", 21, 6, p. 25, 47 et 80 (8° Ed) Verlag Chemie, Weinheim, (1973).
- WALTER, S. "Contribution à l'Etude d'Alliages Binaires entre Sodium et Traces d'autre Métal Alcalin", Thèse d'Etat n° 06811664, UHA, Mulhouse (Décembre 1987)).