



HAL
open science

Transfer of inorganic contaminants from dredged sediment deposits: modelling, laboratory experiments and field monitoring

Julie Lions

► **To cite this version:**

Julie Lions. Transfer of inorganic contaminants from dredged sediment deposits: modelling, laboratory experiments and field monitoring. Sciences of the Universe [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. English. NNT : . pastel-00001042

HAL Id: pastel-00001042

<https://pastel.hal.science/pastel-00001042>

Submitted on 1 Mar 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée à

l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris

par

Julie LIONS

pour obtenir le grade de

Docteur en

Hydrogéologie et Hydrologie quantitatives

**Etude hydrogéochimique de la mobilité de
polluants inorganiques dans des sédiments
de curage mis en dépôt :**

expérimentations, étude *in situ* et modélisations

Directeur de thèse (ENSMP) : Jan van der LEE

Responsable au CNRSSP : Valérie GUERIN

Thèse soutenue le 20 décembre 2004 devant le jury suivant :

Michel SARDIN *Président du Jury*

Alain BOURG *Rapporteur*

Jean-Paul GAUDET *Rapporteur*

Valérie GUERIN *Examinatrice*

Jan van der LEE *Examineur*

André MAES *Examineur*

*On ne fait jamais attention à ce qui a été fait;
on ne voit que ce qui reste à faire.
Marie Curie*



Remerciements

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre le Centre d'Informatique Géologique (ENSMP) et le Centre National de Recherche sur les Sites et Sols Pollués (CNRSSP). J'ai donc réalisé ce travail pour moitié à l'École des Mines de Paris à Fontainebleau et au CNRSSP à Douai. Ce projet a bénéficié du soutien financier de l'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie, de l'Agence de l'Eau Artois Picardie et du Fonds Européen de Développement Economique Régional, ainsi que du soutien technique des Voies Navigables de France.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont permis ou qui m'ont conduit à réaliser ce travail passionnant et enrichissant d'un point de vue scientifique et personnel.

Tout d'abord, Merci à Ghislain de Marsily qui m'a orienté, conseillé et guidé depuis la licence à Paris VI jusqu'à l'École des Mines de Paris. Merci à Jean-Michel Schmitt et Emmanuel Ledoux de m'avoir ouvert les portes des Mines en DEA. Merci à Valérie Guérin d'avoir monté ce projet de thèse entre le CNRSSP et les Mines. Et un grand Merci à Jan van der Lee de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet et d'y venir à bout.

Merci à Vincent Lagneau pour m'avoir initié à HYTEC et R2D2. Merci à Sabine Liorzou qui a pu goûter aux joies des eaux d'Auby et qui m'a surtout motivée pour faire un peu de sport en ces périodes de sitting devant mon écran. Merci à Laurent de Windt pour son regard éclairé de géochimiste. Merci à Dédé que j'ai traîné dans les boues du Nord... Merci à toutes les personnes du CIG (Régine, Sandra, Claire, Delphine) qui m'ont entourée et soutenue pendant ces années passées à fbleau.

Merci à toute l'équipe (actuelle et passée!) du CNRSSP pour son accueil et sa sympathie, Merci à Cindy Dubois, Florent Mouriot pour l'acquisition des données et leur bonne humeur. Merci à Pascal Oustrière, Agnès Laboudigue, Philippe Bataillard et Claire Alary pour leur aide et encore un Merci à Valérie Guérin pour son soutien et son caractère (c'est pas moi qui l'ai dit). Merci à ceux qui ont veillé sur mes colonnes et autres manips.

Merci aux membres du jury, Michel Sardin (ENSIC-INPL Nancy), Alain Bourg (LHGE Pau), Jean-Paul Gaudet (LTHE Grenoble), André Maes (KU Leuven Belgique) pour avoir accepté de juger ce travail.

Merci aux membres du comité de pilotage et partenaires du projet qui ont suivi de près ce travail au cours de ces trois années, notamment Martine Louvrier (ADEME), Hubert Verhaeghe (Agence de l'Eau Artois-Picardie), David Bécart et Virginie Senlis (VNF). Merci également à Jean Martins (LTHE Grenoble), André Burnol (BRGM Orléans) et Esperanza Perdrix (ENSM-Douai) qui m'ont accompagnée dans ma démarche scientifique.

Merci à toutes les personnes qui ont participé à l'exploration des divers sédiments, notamment Louis Rimbault (CIG), Elisabeth Tinseau (IRSN), Anne-Marie Jaunet (INRA-Versailles) pour m'avoir consacré du temps...

Merci à Michel Jullien (CEA/LMTE) pour ses encouragements et ses conseils avisés. Merci également à Christophe Tiffreau et François Van Dorpe (CEA/LMTE).

Merci à tous ceux qui m'ont témoigné leur soutien ou leurs encouragements avant ou pendant la soutenance.

Merci à tous mes amis pour leur amitié! Je pense notamment aux géologues et hydrogéologues de Jussieu (Niko, Laety, Anne, JC, Antoine, Manue), aux "célibataires" du CNRS (Sandrine, Valérie, Cindy).. à Doud' pour ces discussions sur la dispersion/diffusion et autre diffusivité mais pas uniquement pour cela... aux grimpeurs et grimpeuses de Rouvroy... aux thésards des Mines (Caroline, Marc, Clément, Romain, Raffi, Gab, Mathilde, Olivier, Mireille...) qui ont également participé à l'assistance L^AT_EX, informatique, pratique et doctorale... Merci à vous tous pour les agréables moments passés, parmi tant d'autres, à Apremont, aux Grès, à Paris, à Blô, à Athies, en haut des falaises ou au fond des trous belges...

Merci à mon amour pour notre amour! Merci de m'avoir accompagnée pour le meilleur et pour le pire. Merci pour avoir parcouru autant de kilomètres... plus de dix milles ces derniers mois.

Merci à ma maman qui a découvert plein de nouveaux mots en relisant ma thèse! de ceux qui ne sont pas dans le petit Robert. Merci à mon papa qui a toujours cru en moi! Merci à mes grands parents, ma famille, mes cousines... Merci à eux pour leur soutien, leur amour et leur présence...

Pardon à tous ceux que j'ai oublié ou que je n'ai pas cité...

Enfin, Merci à tous ceux qui sauront tirer le meilleur de ce travail.

Transfer of inorganic contaminants from a dredged sediment deposit : modelling, laboratory experiments and field monitoring.

In order to maintain navigation channels, periodic dredging of the bed sediments is carried out. In industrialised areas, these sediments may have been contaminated by discharged effluents. Therefore, significant quantities of contaminated sediments may be deposited, generally on the banks of the watercourse. Consequently, physicochemical alteration of these sediments, especially oxidation, plays a significant role in determining the mobility and hence eventual distribution of these contaminants. These mobilised toxic elements, may represent a hazard for the soils and the aquifers in the vicinity of the deposited sediments. The objective of this study was to characterize and model the mechanisms responsible for the mobilization of the inorganic pollutants in the studied sediment.

Laboratory experiments consisted of performing leaching test under controlled and simplified conditions, on sediments contaminated with Pb, Zn and Cd, sampled after 5 years of ageing. To characterize the mobile components and the mechanisms controlling their mobility, leaching tests were performed. Batch kinetic tests were carried out to investigate kinetic dissolution. Dynamic tests were performed as both batch, in the form of shaking cascade test ("flush") and in column in order to account for the hydrodynamic factors. They were held to investigate renewal of the elutant solution. All the tests found that zinc and cadmium were reversibly bound to the sediment and underlined the importance of calcium concentration in determining their mobility by ionic exchange. After characterising both the composition of the sediment and the mechanisms controlling the metals mobilities, a conceptual model of the sediment was devised in order to simulate the experiments. The model accounted for buffering capacity, mineral dissolution kinetics and ionic exchange. Simulations performed using the geochemical code CHESS gave good agreement with the results obtained from the batch experiments. The reactive transport code HYTEC was used to simulate the column experiments, using the same reaction parameters as for the batch simulations.

Field studies were primarily related to the characterization of the sediment deposit. The thirty year old deposit contains a subsurface layer of very highly contaminated materials (Pb, Zn, Cd, As). On the surfaces of the deposit, oxidation of the sediment with precipitation of secondary phases such as carbonates and sulphates as well as (hydr)oxides is evident. However, due to the thickness of the deposit, the major phases of the system are sulphides, even after more than thirty years of ageing. A piezometric study of the deposit identified three zones, differing in their texture, total metals content, hydrochemistry and hydrogeology. From these data in combination with geochemical modelling, it was possible to determine the mechanisms responsible for controlling the mobility of the metals. In order to evaluate the environmental impact of the sediment deposits the study also considered the subjacent horizons and aquifer. The high sorption capacity of the subjacent horizons was found to be responsible for the retention of the investigated metals. Simulations of both saturated and unsaturated zones were performed by HYTEC to reproduce the site hydrogeology, coupled with a geochemical model accounting for ionic exchange and mineral precipitation. These simulations were used to predict the infiltration of metals into the subjacent aquifer. Moreover a survey of this aquifer was set up and confirmed the absence of contamination. Lastly, hydrogeological simulations were performed to investigate tracer dispersion in the aquifer, accounting for the local hydrogeology.

Key words : reactive transport, modelling, geochemistry, leaching test, heavy metals, cation exchange, sediment column.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
1 Introduction générale	3
I OBJETS ET MÉTHODES	7
2 Contaminants inorganiques dans les sédiments	10
2.1 Les sédiments contaminés	11
2.2 Mobilité des contaminants inorganiques	18
2.3 Problématique des sédiments contaminés mis en dépôt	28
3 Principes et équations pour la modélisation hydrogéochemique	32
3.1 Présentation du code géochimique CHESS	33
3.2 Principes et modélisation de l'écoulement et du transport	42
4 Méthodes de caractérisation et d'analyse	52
4.1 Caractérisation des échantillons solides	53
4.2 Analyses des échantillons liquides	61
II EXPÉRIMENTATIONS EN LABORATOIRE ET MODÉLISATIONS	63
5 Caractérisation du sédiment utilisé en laboratoire	67
5.1 Propriétés du sédiment de Lallaing	67
5.2 Caractérisation par microscopie	70
5.3 Fractionnement des éléments métalliques et des métalloïdes	78
5.4 Principales propriétés du sédiment après 5 ans de dépôt	80
6 Approche par essais de lixiviation	81
6.1 Essais en réacteurs fermés	81
6.2 Essais de perco-lixiviation à l'eau	90
6.3 Essais de perco-lixiviation à force ionique imposée	107
6.4 Synthèse sur les essais de lixiviation	111
7 Modélisation appliquée aux expérimentations	119
7.1 Système géochimique modèle	119
7.2 Simulations des essais en réacteurs fermés	127

7.3	Simulation des essais en colonne à force ionique imposée	133
7.4	Conclusion	137
III	ÉTUDE D'UN SITE DE DÉPÔT CONTAMINÉ	139
8	Caractérisation du dépôt	143
8.1	Présentation du terrain d'étude	143
8.2	Caractérisation des matériaux mis en dépôt	148
8.3	Les réseaux de surveillance piézométriques	162
9	Fonctionnement hydrogéochimique du dépôt	166
9.1	Suivis des eaux de subsurface	167
9.2	Étude géochimique et hydrogéochimique des sédiments	184
9.3	Synthèse sur les comportements géochimiques au sein du dépôt	197
10	Étude de la mobilité des contaminants	202
10.1	Rôle du matériel sous-jacent au dépôt contaminé	203
10.2	Étude de la nappe de la Craie sous-jacente au dépôt	209
10.3	Synthèse sur la mobilité des métaux sous le site de dépôt	216
11	Modélisation à l'échelle d'un site de dépôt	218
11.1	Modèle vertical 1D	219
11.2	Modèle horizontal 2D	228
11.3	Conclusion	233
	CONCLUSION GÉNÉRALE	236
12	Conclusion générale	237

Introduction générale

1 Introduction générale

L'entretien des cours d'eau et des canaux nécessite régulièrement des opérations de curage afin notamment de maintenir les activités de navigation. Étant donné l'importance des volumes de sédiments générés et les coûts associés à leur gestion, la majeure partie des sédiments extraits par le passé, a été soit déposée par régalage sur les berges des canaux, soit mise en dépôt sur des sites spécialement aménagés mais sans précaution particulière. Cependant à la suite des rejets industriels effectués dans les cours d'eau, il n'est pas rare d'observer une accumulation de polluants organiques et inorganiques dans les sédiments, notamment dans le nord de la France. Dans ce cas de figure, la gestion des sédiments de curage des anciens sites soulève la question des risques de contamination.



L'opération de curage conduit généralement au dépôt à l'air libre de sédiments initialement anoxiques. Ces sédiments vont donc progressivement s'oxyder entraînant des variations des équilibres thermodynamiques. Les sulfures qui sont très présents dans ces matrices vont progressivement disparaître libérant ainsi certains métaux potentiellement toxiques (As, Zn, Cd, Pb. . .) tandis que des phases secondaires, telles les hydroxydes, peuvent précipiter (Tack et al., 1996; Gabler, 1997; Cauwenberg et Maes, 1997; Isaure, 2001). Les contaminants sont donc remobilisés depuis des phases initialement stables, les sulfures, vers des phases plus solubles entraînant ainsi une plus grande mobilité des métaux contenus dans le sédiment (Calmano et al., 1993). Les sédiments sont donc le siège de réactions physico-chimiques qui vont avoir un rôle clé dans la mobilisation et la rétention des polluants métalliques présents dans ces matériaux stockés.

Les dépôts à l'air libre sont, de plus, percolés par les eaux de pluie qui entraînent les éléments solubles ou particuliers. Ces solutions de percolation, appelées lixiviats, peuvent être les vecteurs des polluants vers les sols et les aquifères pouvant exister sous les dépôts lorsque qu'ils ne sont pas confinés. Des études *in situ* ont montré l'influence des variations saisonnières sur la mobilisation des métaux. En période estivale, la nappe phréatique est basse et les dépôts de sédiments sont désaturés, le matériel est ainsi soumis à une période d'oxydation au cours de laquelle les sulfures sont oxydés et des hydroxydes formés. Les pluies succédant à ces périodes entraînent une forte mobilisation des métaux disponibles (Zn, Cd) vers l'aquifère (Vauléon et al., 2001). Dans les systèmes naturels, le pH joue un rôle important sur la mobilisation des métaux. De même, il a été observé que le calcium en solution peut jouer un rôle dans la mobilité des métaux (Christensen, 1984; Wang et al., 1997).



Désormais, les sites de dépôt sont systématiquement confinés. Par contre, un certain nombre d'anciens sites ne sont pas confinés et certains d'entre eux contiennent des métaux en quantités non négligeables. Ces sites posent donc la question de la mobilité des contaminants à long terme.

Les objectifs de ce travail de thèse sont la compréhension et la modélisation des mécanismes impliqués dans la mobilisation des métaux contenus dans des sédiments de curage mis en dépôt à l'air libre.

Pour cela, la mobilité des polluants dans des sédiments contaminés anciens a été appréhendée à deux échelles : en laboratoire sur un matériel bien caractérisé par des études antérieures (Isaure, 2001; Vauléon et al., 2001) et *in situ* sur un site très fortement contaminé. Cette approche a été complétée par modélisation hydrogéochimique. Chacune des deux échelles a été étudiée selon la même démarche. Celle-ci consiste à (i) caractériser le matériel étudié, notamment la distribution des contaminants ; (ii) étudier les mécanismes impliqués dans la mobilisation des contaminants et (iii) simuler à l'aide d'un modèle hydrogéochimique les données en tenant compte des mécanismes observés. L'intérêt d'utiliser ce type de modèles dans ces études, réside dans le fait qu'ils permettent de prendre en compte de manière simultanée et interdépendante les mécanismes géochimiques susceptibles d'intervenir dans les systèmes naturels et d'extrapoler les hypothèses dans le temps et dans l'espace.

Suite à la mise en dépôt, les métaux contenus dans les sédiments se redistribuent vers de nouvelles phases. La synthèse bibliographique, résumée dans le chapitre 2, a donc été orientée sur ces mécanismes complexes qui peuvent être contrôlés par divers facteurs, physico-chimiques mais également biologiques. De fait, le transfert et la mobilité des contaminants dépendent de différents processus interdépendants. Par ailleurs, le rôle de la fraction colloïdale sur le transfert des polluants vers les écosystèmes est également souligné. Le chapitre 3 présente les outils numériques utilisés dans cette étude, à savoir le code de calcul CHESS et le modèle de transport couplé HYTEC, tous deux développés à l'École des Mines de Paris. Les méthodes de caractérisation des sédiments et des solutions sont présentées dans le chapitre 4.

Le premier sédiment étudié a fait l'objet d'une caractérisation approfondie par expérimentation en laboratoire (Partie II). Cette étape a consisté à réaliser des essais de lixiviation statiques et dynamiques, en batch et en colonne en vue de déterminer la mobilité des métaux et les mécanismes qui contrôlent leurs teneurs en solution. Ce matériel moyennement contaminé (Cd : 230 mg/kg, Pb : 930 mg/kg, Zn : 6000 mg/kg) a été prélevé sur une parcelle après 5 ans de dépôt. Ce sédiment, issu de la Scarpe et mis en dépôt à Lallaing (59) a déjà fait l'objet d'une caractérisation approfondie de la distribution du zinc (Isaure, 2001). Il a été caractérisé par voie chimique (extraction chimique) et physique (observations en microscopie) afin de déterminer les phases porteuses des contaminants présents dans le matériel (chapitre 5). Ensuite, les différents essais de lixiviation réalisés ont permis d'évaluer le potentiel de contaminants

mobilisables lors du lessivage dans diverses conditions de laboratoire c'est-à-dire contrôlées et simplifiées (chapitre 6). A partir des résultats expérimentaux, il a été possible de proposer différents mécanismes contrôlant la mobilité des métaux (Zn, Cd) et de l'arsenic. Enfin, la modélisation hydrogéochimique de ces essais a été réalisée en prenant en compte les données disponibles sur la composition du sédiment et ses contaminants ainsi qu'en intégrant au modèle les principaux mécanismes impliqués dans la mobilité des métaux (chapitre 7). L'originalité de la démarche réside dans le fait que les simulations des données expérimentales ont été élaborées en se basant sur le principe d'un seul jeu de paramètres, capable de simuler l'ensemble des expériences, batchs et colonnes. Cette démarche devrait permettre de valider au mieux le choix du système géochimique et des mécanismes. La simulation correcte des expérimentations étant l'illustration que le modèle est capable de reproduire correctement les mécanismes observés dans le relargage des métaux au cours des essais de lixiviation. Un bon modèle n'est pas unique ou le meilleur mais, à partir des hypothèses retenues, il doit être capable de simuler correctement les expériences réalisées en laboratoire.

En parallèle, une étude *in situ* a été réalisée sur un site historique de dépôt de sédiments de curage fortement contaminés (Cd : 1200 mg/kg, Pb : 21 000 mg/kg, Zn : 15 000 mg/kg). L'objectif de cette phase, présentée partie III, est la compréhension du fonctionnement hydrogéochimique d'un tel dépôt et l'évaluation des risques de migration de contaminants sous le dépôt. Pour cela, une caractérisation globale du site et des matériaux mis en dépôt a été menée afin de connaître au mieux la contamination du site (chapitre 8). Le suivi hydrogéochimique des nappes présentes en subsurface a été réalisé pendant un peu plus d'un an grâce à la mise en place d'un réseau piézométrique. Ce suivi a permis d'appréhender le fonctionnement hydrogéochimique du dépôt c'est-à-dire l'hydrodynamique et la qualité des eaux en contact avec les matériaux mis en dépôt (chapitre 9). Des essais de sorption du zinc, du cadmium et du plomb ont été réalisés afin d'évaluer le transfert des polluants sous les couches contaminées. Par ailleurs, un réseau de surveillance piézométrique a également été installé au niveau de la nappe de la Craie qui est sous-jacente au dépôt (chapitre 10). A chaque étape de cette étude, la modélisation des écoulements et des transferts a été utilisée afin de comprendre et de tester les mécanismes mis en jeu dans le fonctionnement du dépôt. Enfin, un modèle simplifié du fonctionnement hydrogéochimique du site de dépôt et des couches sous-jacentes est proposé chapitre 11. Ce modèle prend notamment en compte les écoulements en conditions saturées et non saturées. Ce chapitre présente également la simulation de l'évolution d'un panache infiltré au sein de l'aquifère sous-jacent au dépôt étudié.



Première partie

Objets et méthodes

Objectifs

Cette partie est découpée en trois chapitres : une synthèse bibliographique sur la problématique des dépôts de sédiments de curage contaminés, un rappel sur la modélisation géochimique et les équations décrivant les écoulements et le transport de solutés et enfin les méthodes de caractérisation et d'analyse employées au cours de cette étude.

Après avoir décrits les sédiments, les mécanismes contrôlant la rétention et la mobilité des contaminants seront brièvement présentés. Ceci, afin de comprendre pourquoi des dépôts de sédiments contaminés peuvent représenter un risque pour l'environnement et poser des problèmes de gestion.

Ensuite, les principes nécessaires à la description des mécanismes géochimiques seront décrits. Les équations prises en compte dans le code géochimique CHESS (van der Lee, 1998) et la méthode de calcul seront présentées. Ce chapitre est complété par la description des équations décrivant les écoulements et le transport en zone saturée et non saturée. Puis, le principe du code de transport réactif HYTEC (van der Lee et al., 2003) et du couplage chimie-transport seront rapidement abordés.

Enfin, les méthodes utilisées pour la caractérisation physique et chimique de la phase solide (sédiment et colloïdes) seront présentées ainsi que les méthodes d'analyses réalisées sur les échantillons liquides.

2 Contaminants inorganiques dans les sédiments

En France, les études sur la problématique des dépôts de sédiments de curage contaminés sont relativement récentes. Globalement, peu d'études ont été menées sur le comportement à long terme de ces matériaux et les mécanismes de rétention des polluants sont encore mal connus. Ainsi, si les polluants s'avèrent être mobiles, les dépôts de sédiments contaminés peuvent se comporter comme une source de contamination et constituer un risque pour l'environnement et notamment pour les aquifères et les sols sous-jacents.

Il faut donc connaître quel sera le comportement des polluants inorganiques dans les sédiments et les sols. Or ceux-ci sont des systèmes géochimiques complexes pour lesquels il est difficile d'évaluer le comportement des polluants. En effet, leur matrice est un ensemble de constituants aux propriétés physico-chimiques multiples et variées. Ils sont, de plus, le siège de nombreux "types" de réactions au sein des phases solide et liquide mais également de réactions hétérogènes qui ont lieu entre la phase solide et la phase liquide, voire la phase gazeuse, par exemple, lors de la sublimation du mercure (Caille, 2002). Toutes ces réactions contrôlent le comportement et la disponibilité des polluants métalliques et des métalloïdes. Il est alors nécessaire de connaître au mieux ces mécanismes.

2.1 Les sédiments contaminés

La contamination des sédiments s'est notablement accrue au siècle dernier. Cette pollution est principalement due aux rejets industriels et urbains et dans une moindre mesure au dépôt de particules provenant des basses couches polluées de l'atmosphère. Les contaminants présents dans les cours d'eau peuvent être classés en trois catégories :

- Les éléments nutritifs minéraux (phosphore, azote) provenant des rejets des eaux usées et des effluents agricoles et industriels.
- Les substances organiques (hydrocarbures (HAP, pétroliers), pesticides, herbicides, solvants chlorés), parfois très toxiques, cancérigènes ou mutagènes.
- Les métaux et métalloïdes, généralement à l'état de traces, qui peuvent s'avérer toxiques.

Ces éléments peuvent être rejetés dans les cours d'eau sous forme particulaire ou dissoute. Lorsque les métaux sont rejetés sous forme particulaire, c'est-à-dire précipités ou associés à des matières en suspension, ils se retrouvent dans la phase sédimentaire après décantation. Lorsqu'ils sont rejetés sous forme dissoute, ils peuvent s'associer aux matières en suspension présentes en solution ou au sédiment lui-même par des mécanismes de sorption, notamment sur les argiles et les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Ainsi, la fraction fine du sédiment ($< 5 \mu\text{m}$) est celle qui classiquement concentre les métaux en raison d'une grande surface spécifique (Cauwenberg et al., 1998; Isaure, 2001). Si les conditions physico-chimiques du milieu sont favorables, les éléments dissous peuvent également précipiter et être incorporés au sédiment.

2.1.1 Formation des sédiments

Composition des sédiments

Un sédiment est un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses qui ont subi un certain transport ou de matières ayant précipité en fond de cours d'eau. Les sédiments

sont donc variés et leurs structures sont complexes et hétérogènes. Classiquement on distingue dans les sédiments, la phase solide, la phase liquide, la faune et la flore.

La phase solide est constituée de particules de tailles très variées. Elle est composée par des sables, des argiles, des oxydes, des sulfures, des phosphates ou des sulfates insolubles mais également par des substances organiques ainsi que des débris et des déchets de natures diverses. La phase solide joue un rôle important dans la contamination des sédiments car elle est le siège des réactions de sorption. C'est donc cette phase qui, mise en dépôt, représente une source de contamination potentielle.

La phase liquide, ou l'eau interstitielle, assure les échanges entre le sédiment et la colonne d'eau, c'est également un vecteur de transfert des polluants vers l'aquifère, lorsque celle-ci draine le cours d'eau.

Le sédiment comporte également une faune benthique qui vit au sein ou à la surface des sédiments. Ces organismes font intervenir des réactions d'échanges nutritionnelles et énergétiques entre le sédiment et la colonne d'eau.

Diagenèse précoce

La diagenèse précoce est l'ensemble des processus se déroulant au fond des cours d'eau immédiatement après la sédimentation. Elle détermine la composition des sédiments. Le mécanisme principal qui conditionne la diagenèse est la minéralisation de la matière organique, notamment au travers de réactions induites ou catalysées par les micro-organismes.

Lors de la dégradation aérobie du carbone, dans la zone proche de l'interface eau-sédiment, les bactéries utilisent l'oxygène comme agent oxydant. Dès que l'oxygène vient à manquer, les bactéries sont capables de poursuivre la dégradation en utilisant d'autres agents oxydants selon une succession bien définie (Fig. 2.1). Elles contrôlent ainsi le potentiel d'oxydo-réduction du milieu.

Dans un premier temps, les nitrates sont réduits sous l'action de bactéries dénitrifiantes. Puis, plus en profondeur, le manganèse (III) et (IV), généralement présent sous forme d'oxydes, est réduit, ce qui implique la mise en solution importante de manganèse(II), très soluble. La concentration en manganèse soluble est alors contrôlée par les carbonates.

A des profondeurs plus importantes, on observe des réactions d'ammonification généralement suivies par la réduction du fer(III), présent sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes. Cette réduction donne lieu à la solubilisation du fer(II) dont la concentration est contrôlée par la sidérite (FeCO_3) ou la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Au delà de ces profondeurs, on observe la réduction des sulfates en sulfures. Le stade ultime est la fermentation méthanique. Ces réactions correspondent à des potentiels d'oxydo-réduction décroissants. Cependant, le potentiel évoluant de façon continue, il est difficile de distinguer ces différentes zones. Elles sont toutefois classées, selon les potentiels observés ou selon les concentrations en oxygène dissous, en différentes catégories : la zone oxiqne, la zone suboxiqne, la zone sulfurique et la zone méthanique.

L'épaisseur des différents horizons correspondant à chaque zone redox est fonction des conditions physico-chimiques et de la composition de la colonne d'eau. Un des premiers facteurs contrôlant la distribution de ces zones est la quantité de matière organique présente. Lorsque cette quantité est faible, les réactions de dégradation sont limitées. Les réactions de réduction se font difficilement et les horizons redox sont plus espacés que dans un sédiment riche en matière

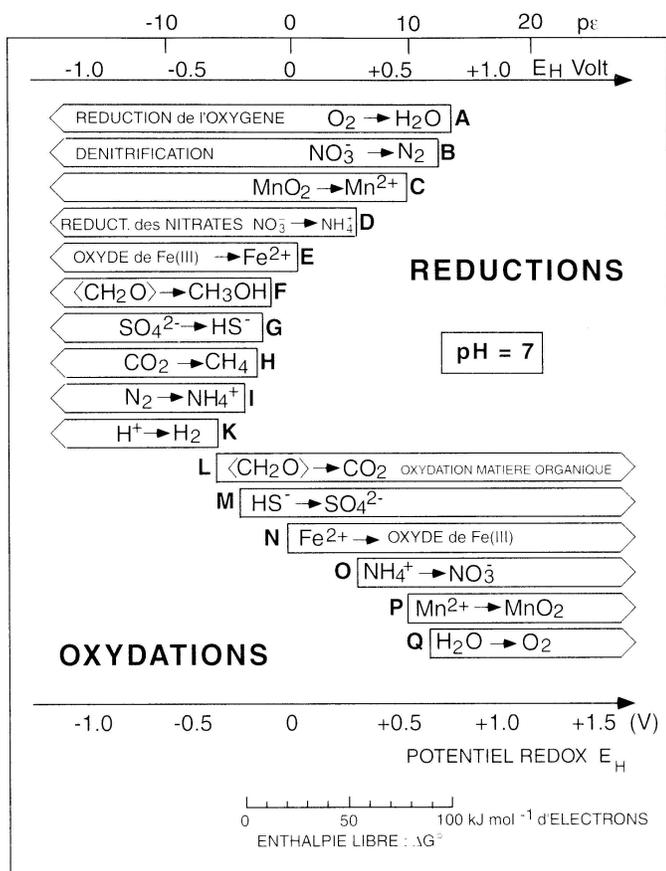


FIG. 2.1 – Domaine de potentiel d'oxydo-réduction, valable à pH = 7, pour des réactions catalysées par les bactéries, d'après Sigg et al. (2000).

organique, pour lequel l'évolution vers un potentiel réducteur est très rapide en fonction de la profondeur. Par exemple, au fond des océans, la variabilité saisonnière ou inter-annuelle des apports en carbone organique, entraîne des variations sur la profondeur des zones de potentiel d'oxydo-réduction du fait de la diagenèse précoce (Gobeil et al., 1997).

Ainsi, depuis l'interface eau-sédiment et selon l'épaisseur du sédiment en place, on observe différents états d'oxydo-réduction qui contrôlent la stabilité des minéraux et le degré d'oxydation des éléments. Le comportement et la stabilité des contaminants évoluent donc avec la profondeur.

2.1.2 Principaux composants des sédiments

Les matériaux qui constituent un sédiment peuvent provenir de l'érosion des roches composant le bassin versant amont, résulter de l'activité biologique ou bien des activités anthropiques. Les sédiments sont donc composés d'une matrice solide saturée, comprenant essentiellement des silicates dont des argiles ainsi que des oxydes et des hydroxydes, des carbonates, des sulfures et de la matière organique.

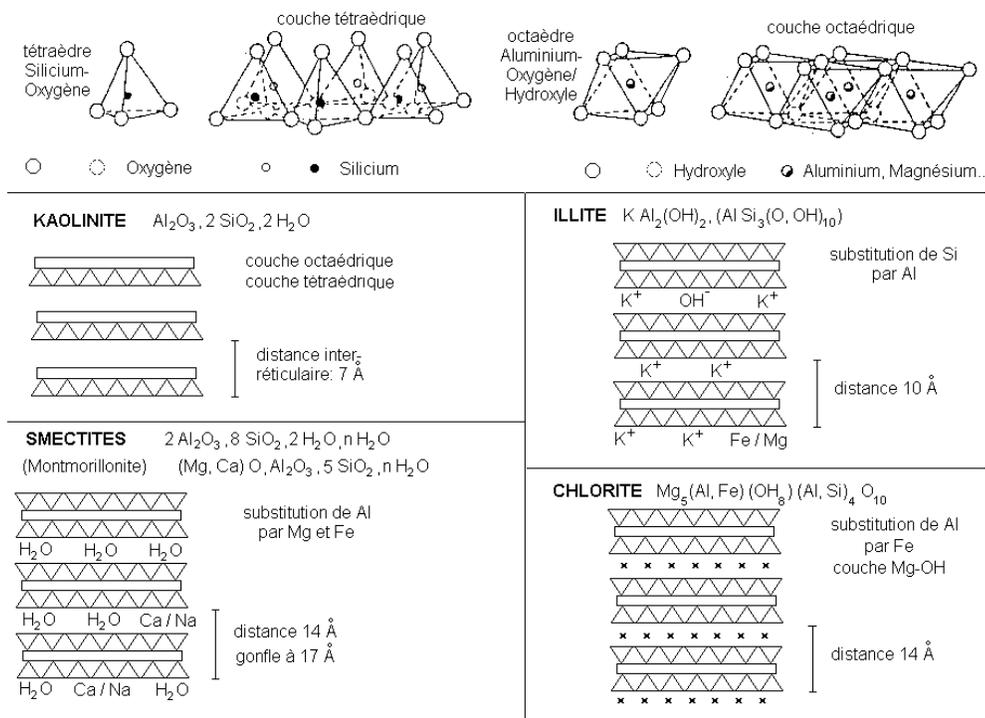


FIG. 2.2 – Représentation des différentes structures rencontrées dans les argiles.

Les argiles minéralogiques

En Sciences du Sol, il existe une distinction entre les argiles dites granulométriques définies par leur taille et les argiles minéralogiques définies par leur nature cristalline.

Les argiles granulométriques sont définies par les minéraux de diamètre inférieur à 2 μm . Dans les sédiments, celles-ci peuvent représenter jusqu'à 30% de leur masse totale.

Les argiles minéralogiques, résultent de l'altération des roches. Ce sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés, constitués d'une superposition de feuillets composés de couches tétraédriques de Si-O et de couches octaédriques composées de Al-OH ou Mg-OH, entre lesquelles se placent divers cations compensateurs tels K^+ et Ca^{2+} . Les argiles les plus simples sont la kaolinite de type 1:1, c'est-à-dire composées de feuillets élémentaires constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T:O). Les illites et les smectites (ou montmorillonites) de type 2:1, sont composées de feuillets superposés de type tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (T:O:T) (Fig. 2.2). Les argiles présentent des charges négatives permanentes localisées en surface et dans l'espace interfoliaire, dues aux substitutions isomorphiques. De plus, elles possèdent des charges variables localisées en bordure de feuillet, dues à la discontinuité du réseau cristallin qui fait apparaître des groupements hydroxyles -OH, chargés positivement ou négativement en fonction du pH.

A la surface des minéraux argileux les mécanismes de rétention observés sont l'adsorption chimique et physique. En fonction de leur diamètre ionique, certains métaux (Ni, Zn, Cd) peuvent se substituer aux cations des argiles (K, Ca). Ce processus devient prépondérant dans les sols et les sédiments en l'absence de sites de liaison sur les hydroxydes. Selon que la substitution

isomorphe se fait dans les sites tétraédriques ou octaédriques, on assistera à la formation de complexes de sphère interne ou externe, ces derniers étant moins stables (Sigg et al., 2000).

Les oxydes et hydroxydes

Les oxydes et hydroxydes jouent un rôle important dans le comportement des métaux. Dans les sols oxydés, les oxydes de Fe, Al et Mn précipitent, associés aux argiles, en recouvrant les minéraux du sol, en remplissant les vides ou sous forme de nodules concentriques.

Les hydroxydes de fer sont de loin les plus abondants. La précipitation de ces hydroxydes se fait initialement sous forme de ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{O}_7 \cdot \text{OH}(\text{H}_2\text{O})$) qui se déshydrate progressivement vers des formes plus stables, telle la goethite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) qui est la forme la plus commune dans les sols. L'hématite (Fe_2O_3) est plus commune dans les zones tropicales. La lepidocrocite ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) est la forme caractéristique des sols dans lesquels fluctue le potentiel d'oxydoréduction (gley). La gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) est la forme la plus abondante des oxydes d'aluminium. Pour le manganèse, la birnessite ($(\text{Na,Ca,K})(\text{Mg,Mn})\text{Mn}_6\text{O}_{14}5(\text{H}_2\text{O})$), l'hollandite ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$) et la lithiophorite ($(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$) sont majoritaires (Alloway, 1995).

Les hydroxydes de Fe et Mn peuvent également co-précipiter et adsorber des cations (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn) ou des anions (AsO_4^{3-}) (Alloway, 1995). Ils ont une forte capacité de substitution isomorphique et fixent aussi bien des composés inorganiques qu'organiques. Dans les sédiments, les oxydes de Fe et de Mn amorphes sont les principaux intervenants dans les processus d'adsorption (Serpaud et al., 1994).

La quantité d'ions métalliques adsorbés à leur surface par des mécanismes chimiques est principalement contrôlée par l'acidité du milieu (Serpaud et al., 1994). Le pH_{pcn}^1 des différents oxydes permet d'estimer leurs domaines d'activités (Alloway, 1995). Dans le sol, l'association de ces oxydes avec des argiles abaisse le pH_{pcn} .

Exemples de pH_{pcn} pour différents oxydes (Alloway, 1995) : oxydes de Fe (7 à 10), oxydes d'Al (8 à 9,4) et oxydes de Mn (1,5 à 4,6)

Les carbonates

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols. Leur équilibre de dissolution contrôle partiellement le pH (rôle tampon). Une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin, favorisant généralement la fixation. Par ailleurs, la surface des carbonates est le siège de phénomènes de rétention des ions métalliques par précipitation (smithsonite (ZnCO_3), cérusite (PbCO_3)), co-précipitation, absorption et adsorption, et par substitutions isomorphes dans le réseau cristallin, par exemple Cd/Ca (Zachara et al., 1991; van Cappellen et al., 1993; Martin-Garin et al., 2003).

Dans les sédiments, les carbonates peuvent être d'origine exogène ou se former dans la colonne d'eau ou dans le milieu de dépôt. La calcite est généralement le carbonate majoritaire dans la partie supérieure des sédiments. Plus en profondeur, on peut trouver de la sidérite (FeCO_3) et de la rhodochrosite (MnCO_3) qui contrôlent les concentrations interstitielles en Fe et Mn, respectivement.

¹Le pH pour lequel la charge de surface est nulle, appelé point de charge nulle (pH_{pcn} ou pH_{PZC}).

Les sulfures

Dans les sols bien aérés et drainés, la majorité du soufre inorganique se trouve sous forme de sulfates. En revanche, dans les milieux confinés, il se trouve sous formes de sulfures qui vont jusqu'à contrôler la solubilité des métaux tels que Zn et Cu (Isaure, 2001). Les sulfures peuvent se former dans les sédiments anoxiques. Dans les milieux anthropisés, ils peuvent également être hérités de l'activité industrielle, car les sulfures constituent les principaux minerais. Les sédiments contiennent généralement entre 0,1 et 0,5 g de sulfures, tandis que des sédiments pollués peuvent en contenir jusqu'à 5 g (Grosjean, 2001). Le rôle majeur du piégeage de certains métaux divalents (Cd, Ni, Zn, Cu, Pb) par les sulfures a été montré à plusieurs reprises (Huerta-Diaz et al., 1997; Tack et al., 1996). Le fer, très répandu dans les sédiments, domine les sulfures métalliques, cependant, il a moins d'affinité que la plupart des métaux traces pour ce ligand (ordre croissant d'affinité : Ni, Zn, Cd, Pb, Cu, Hg) (Alloway, 1995). Les formes principales des sulfures de fer sont des formes amorphes ou mal cristallisées telles la mackinawite ((Fe,Ni)₈S₉) et la greigite (FeFe₂S₄) qui évolueront vers une forme secondaire plus stable, la pyrite (FeS₂).

Les phosphates

Il existe de nombreux minéraux phosphatés qui peuvent précipiter dans quasiment tous les types de roches, sédimentaires, ignées ou métamorphiques. Les phosphates composent également les structures biologiques. Parmi tous ces minéraux, les plus abondants appartiennent au groupe des apatites et plus spécifiquement des apatites calciques (Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH)). Les apatites formées dans les environnements de surface sont généralement sub-microscopiques et difficilement visibles même au MEB. Ce sont généralement des fluorapatites carbonatées, dans les sédiments, et des hydroxylapatites, dans les squelettes des vertébrés. Par ailleurs, la précipitation de l'hydroxylapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) peut se faire à partir de phosphore d'origine organique et en présence de calcium. Cependant la présence de magnésium peut inhiber sa formation et sa précipitation n'intervient que pour des indices de saturation très élevés (> 10) (van der Houwen et Valsami-Jones, 2001).

Dans les sols contaminés, la précipitation de phosphates a été mise en évidence comme participant à l'immobilisation des métaux. Ainsi le plomb précipite rapidement dans les sols sous forme de phosphate en présence de phosphore en solution ou de minéraux phosphatés (Cotter-Howells et Caporn, 1996; Cao et al., 2003). Les principaux minéraux rencontrés dans les sols et les sédiments sont la (chloro)pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl) et la plumbogummite (PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅.H₂O) (Cotter-Howells, 1996). L'immobilisation par les phosphates de métaux tels que le zinc, le cadmium ou le cuivre est moins efficace et les mécanismes impliquant les phosphates dans leur immobilisation sont encore mal connus. Différents mécanismes ont, cependant, été proposés : (i) l'échange ionique à la surface de l'hydroxylapatite, (ii) la complexation de surface, (iii) la précipitation de phases amorphes et (iv) la substitution de Ca par un métal au cours de la co-précipitation (Cao et al., 2003). Actuellement, les capacités du phosphore à précipiter avec des métaux lourds sous forme de minéraux stables et peu solubles sont largement étudiées pour différentes méthodes de remédiation (barrière réactive, amendement) (Cao et al., 2003; Cotter-Howells et Caporn, 1996; Mulligan et al., 2001).

Les matières organiques naturelles

Les matières organiques naturelles proviennent du métabolisme et de la dégradation des organismes vivants. C'est un ensemble très varié et mal connu (Baron, 1991). Dans les sols et les sédiments, l'essentiel de la matière organique présente s'apparente à des substances humiques (SH). Elles sont constituées par l'ensemble des composants organiques du sol à l'exception de la matière fraîche, de ses composés partiellement décomposés et de la biomasse. Les SH sont classées en trois groupes selon leur solubilité. On distingue les acides humiques (AH) solubles en milieu alcalin mais insolubles en milieu acide, les acides fulviques (AF) solubles dans les deux cas et les humines, toujours insolubles (Duchaufour, 2001). Les AF et les AH sont les fractions les plus étudiées et considérées comme les plus actives.

Dans les sols, la majeure partie de la matière organique (MO) est associée à la phase solide, tandis qu'une petite partie est sous forme dissoute. La teneur en MO varie entre 0,5% et 5% dans des sols minéraux et atteint presque 100% dans des sols organiques comme les tourbes (Duchaufour, 2001).

Les molécules organiques sont étroitement associées aux argiles et aux oxydes libres. Ce sont des molécules stables, hétérogènes et variées qui peuvent être à l'état dissous, semi-colloïdale ou colloïdale. Leur vitesse de décomposition est de l'ordre de l'année voire du siècle dans les sols et les eaux souterraines. Elles représentent ainsi plus de 50% du carbone total dans les sols et 90% dans les eaux (Baron, 1991).

La matière organique est impliquée dans la structure et la texture des sols et des sédiments. Elle interagit également avec les cations métalliques selon plusieurs mécanismes et peut former des complexes de grande stabilité. Cependant, selon que la matière organique est immobilisée dans le sol ou soluble, elle va participer à la rétention des polluants métalliques ou au contraire augmenter leur mobilité par voie colloïdale.

La matière organique est retenue dans le sol sous forme : (a) de complexes insolubles macromoléculaires liés ensemble par des protons et des ions di ou tri-valents, (b) de molécules adsorbées à la surface des argiles ou des oxydes, (c) de molécules piégées dans les couches interfoliaires de certains minéraux argileux (Jardine et al., 1989; Shen, 1999; Oste et al., 2002). La composition ionique de la solution influence particulièrement les processus de coagulation/dissolution et d'adsorption/désorption. Par exemple, Oste et al. (2002) citent la coagulation d'acides humiques pour des concentrations en CaCl_2 supérieures à 10^{-3} mol/L, indépendamment du pH.

Beaucoup d'auteurs assimilent les substances organiques en solution, aux acides fulviques, c'est-à-dire à celles qui ont un poids moléculaire inférieur à 5kD. Au-delà, elles appartiennent à la fraction colloïdale ou aux acides humiques (Baron, 1991; Benedetti et al., 1996; Buffle et al., 1998). Buffle et al. (1998) définissent le diamètre des acides fulviques entre 0,5 et 1,4 nm. Il faut noter que la mesure du poids moléculaire des SH est difficilement reproductible car elle dépend du pH, de la concentration totale en carbone et de la force ionique.

La teneur en matière organique en solution (MOD) est obtenue à partir de la mesure du carbone organique dissous (COD) ($\text{MOD} = 2 \cdot \text{COD}$ environ). Cependant, il s'agit d'un mélange complexe difficile à quantifier à cause des mécanismes de coagulation et de sorption. Dans les eaux superficielles, il varie entre 0,5 et 5 mg/L et regroupe des molécules simples (acides aminés, acides organiques, glucides,...) et les composés humiques. Dans les eaux de rivières, ces derniers représentent 50% du COD (Sigg et al., 2000).

Dans le sol, le COD est produit par le lessivage de la litière fraîche et de l'humus stable, mais la biomasse microbienne et les exsudats des racines peuvent également y contribuer. Ainsi, la

dégradation de la matière organique entraîne la génération de COD capable de complexer les métaux. Selon son origine, il a une composition chimique différente et donc des capacités de liaisons avec les métaux différentes.

Stevenson (Sparks, 1995) estime que 80% de la CEC des sols sont dus à la matière organique du fait de ses propriétés de surface. En effet, elle possède une importante surface spécifique de l'ordre de 800-900 m²/g (Sparks, 1995), voire 1900 m²/g pour les AH (Harrison et de Mora, 1996) et de nombreux groupements fonctionnels. Les valeurs de CEC proposées par les auteurs varient de 100 à 1000 cmol⁺/kg (Maes et al., 1992; Tipping, 1993). Baize (2000) estime globalement la CEC des matières organiques à 300 cmol⁺/kg de carbone organique. Par ailleurs, la CEC de la matière organique augmente avec le degré d'humification, avec le pH (36 cmol⁺/kg à pH 2,5 et 215 cmol⁺/kg à pH 8 (Sparks, 1995)), avec le degré d'oxydation, mais également selon les méthodes de dosage et d'isolement de la matière organique.

Les groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec des cations métalliques sont les groupes : amine, carboxyle, carbonyle, phénol, thiol et quinone (Baron, 1991; Paciolla et al., 2002; Shen, 1999). Les principaux groupes qui participent à la charge négative sont les carboxyles, majoritaires à 55% avec un pK_a < 5, et les phénols qui sont déprotonisés dans les sols (Sparks, 1995). C'est le caractère d'acide faible qui permet la complexation des substances humiques avec des métaux libres et des hydroxydes de Fe et Al (Sparks, 1995).

2.2 Mobilité des contaminants inorganiques

La rétention des métaux et des métalloïdes dans les sols et les sédiments est contrôlée par la stabilité de ces mécanismes et celles des phases porteuses organiques et inorganiques. Ces phases sont elles-mêmes sensibles aux paramètres physico-chimiques qui contrôlent les équilibres thermodynamiques. Ainsi, toute modification de ces équilibres peut être la cause de la remobilisation de polluants initialement immobilisés et inversement. Dans les sols et les sédiments mis en dépôt, qui sont des systèmes en permanente évolution, les propriétés telles que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la force ionique sont très variables.

2.2.1 Les mécanismes impliqués dans la rétention des contaminants

Le terme *sorption* désigne tout processus à l'interface liquide/solide conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface de par la présence du soluté ou de son environnement (Sigg et al., 2000). Ces mécanismes sont : l'échange d'ions, la complexation de surface, la précipitation de surface, les processus de sorption liés au caractère hydrophobe de la surface ou du composé considéré, l'absorption et la diffusion dans la phase solide. Selon la définition adoptée, on peut également ajouter les mécanismes de précipitation/dissolution.

Le terme *adsorption* fait référence à un processus réversible mettant en jeu l'attraction d'une substance chimique par la surface d'une particule et sa rétention pour une durée dépendant de l'affinité entre ces deux dernières.

A la surface des phases solides, sont présentes des charges négatives et positives. Globalement les surfaces des argiles, des oxy-hydroxydes ou de la matière organique sont chargées négativement dans les sols et les sédiments. Ces charges sont, d'une part permanentes c'est-à-dire indépendantes des conditions physico-chimiques du milieu et résultent uniquement de l'organisation et de la composition minéralogique des solides, et d'autre part variables. Les charges permanentes se rencontrent dans les argiles et certains oxydes phylliteux. Les charges variables dépendent

notamment du pH car elles résultent de la protonation et de la déprotonation des groupes hydroxyles, situés à la surface de minéraux, comme les oxydes et en bordure des feuillets des argiles ou bien des groupes carboxyliques et phénoliques présents sur les molécules organiques.

Les sites de surface forment des liaisons avec les formes dissoutes, offrant ainsi des possibilités de rétention. La capacité de rétention des phases considérées est liée à leur densité de site et à leur surface spécifique. Celle-ci est inversement proportionnelle au diamètre des particules.

Les équilibres de sorption et de désorption dépendent du milieu aqueux et de la forme des métaux présents (libres ou complexés). Ils dépendent également du milieu sédimentaire dont la composition a un rôle important dans la rétention des métaux. Compte tenu de la complexité de ces systèmes et malgré les études sur la sorption des métaux, il est souvent difficile de préciser les mécanismes mis en jeu dans un matériel donné. De plus, l'activité biologique joue également un rôle, direct ou indirect, sur ces mécanismes.

Représentations théoriques des phénomènes électrostatiques de surface

A proximité des surfaces chargées électriquement, une charge opposée se forme en solution ; les molécules d'eau s'orientent en rapport avec la charge dipolaire et des cations s'organisent pour compenser les charges négatives. Cette zone est aussi appelée double couche électrique (Sigg et al., 2000; Harrison et de Mora, 1996). Dans cette couche, le potentiel généré par la surface décroît jusqu'à atteindre celui de la solution. Différents modèles décrivent cette organisation électrique en fonction de sa structure et du rapport entre la charge et le potentiel.

Le modèle à capacité constante ou modèle de Stern considère une couche fixe d'ions de charge opposée, à une distance déterminée de la surface, qui permet une adsorption non spécifique ou réversible, signifiant que les ions sont retenus par la surface de façon électrostatique. Le complexe formé est également dit de sphère externe ce qui signifie que le cation adsorbé garde sa sphère d'hydratation (Fig. 2.3(a)). *Le modèle de Gouy-Chapman* décrit également l'adsorption non spécifique, mais tient compte des forces électrostatiques et des mouvements thermiques. Dans ce cas, la distribution des ions de charges opposées est diffuse et la dimension de la couche est plus importante.

Il est généralement admis que la description des phénomènes la plus satisfaisante est la combinaison des modèles de Stern et de Gouy-Chapman appelée *modèle de Gouy-Stern*. Ce dernier prend en compte la couche de Stern, dense accolée à la surface et la couche diffuse de Gouy-Chapman. A l'extérieur de cette couche, se trouvent les ions libres au sein de la solution du sol (Duchaufour, 2001).

Pour rendre compte du caractère parfois difficilement réversible du phénomène de rétention à la surface des particules, ces modèles ont finalement été modifiés. La couche de Stern a été divisée en deux parties : le plan interne de Helmholtz, dans lequel les ions perdent leur sphère d'hydratation, et le plan externe de Helmholtz, dans lequel les ions adsorbés restent hydratés (Fig. 2.3(b)). Les ions du plan interne de Helmholtz se trouvent à une distance minimale de la particule et forment un complexe de sphère interne avec le groupement de surface avec lequel ils créent une liaison chimique. Les forces de liaisons sont donc plus importantes et l'ion est plus difficilement échangeable. Dans ces configurations, on parle d'adsorption spécifique, voire de complexation de surface, car ce mécanisme fait intervenir la notion d'affinité de l'ion pour le site. Ce modèle considère également la couche diffuse de Gouy (Harrison et de Mora, 1996).

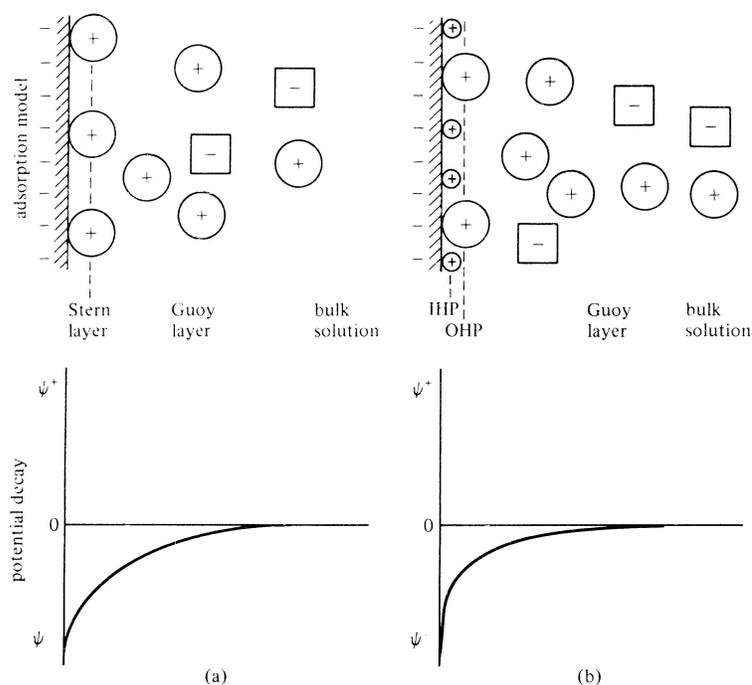


FIG. 2.3 – Modèles d'adsorption illustrant la double couche. (a) Couche de Stern, définie par l'adsorption non-spécifique de contre-ions hydratés. (b) La couche de Stern est divisée en deux : le plan interne de Helmholtz (IHP) définie par de l'adsorption spécifique de contre-ions libres et le plan externe de Helmholtz (OHP) définie par l'adsorption non-spécifique de contre-ions hydratés.

Adsorption physique - Échange d'ions

L'adsorption physique, appelée également adsorption non-spécifique, est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité.

Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles et les espèces adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Dans cette configuration il y a formation de complexes de sphère externe (Alloway, 1995; Harrison et de Mora, 1996). Ce type de complexe se définit par la présence d'au moins une molécule d'eau entre l'espèce adsorbée et les groupes fonctionnels de surface. Dans ce cas, les ions sont principalement retenus par des forces électrostatiques dans la couche diffuse ou couche de Stern.

Bien que l'échange d'ion corresponde à une adsorption non-spécifique, c'est-à-dire qu'elle ne tient pas compte de la nature chimique de l'ion adsorbé, on note une certaine sélectivité en fonction de leur valence et de leur degré d'hydratation. En effet, la théorie de la double couche prédit que l'affinité de la surface chargée est plus grande pour les ions plus fortement chargés, et ceux ayant un rayon d'hydratation plus faible (Harrison et de Mora, 1996; Sigg et al., 2000). De plus la sélectivité augmente avec une plus forte dilution.

La faculté d'un sol ou d'un sédiment à retenir des cations par adsorption physique est déterminée par la mesure de la capacité d'échange cationique ou CEC. Elle résulte du grand nombre de charges négatives situées à la surface des particules. Elle est de loin supérieure à la capacité d'échange anionique.

L'échange ionique est souvent présenté comme le processus d'adsorption principal pour les argiles (van der Lee, 1997). Les argiles de type kaolinite ont une surface spécifique relativement petite comparée aux autres argiles et leur CEC est principalement due aux sites présents en bordure de feuillets (Alloway, 1995).

	surface spécifique	CEC
Kaolinite	5-40 m ² /g	3-20 cmol ⁺ /kg
Illite	100-200 m ² /g	10-40 cmol ⁺ /kg
Smectites	700-800 m ² /g	80-120 cmol ⁺ /kg
Vermiculites	300-500 m ² /g	100-150 cmol ⁺ /kg

Bien que les argiles soient majoritaires dans les sols et les sédiments, la matière organique contribue fortement à augmenter la CEC du sol grâce à ses propriétés de surface. Du fait des charges permanentes présentes sur les argiles (montmorillonite, vermiculite), la CEC de la fraction argileuse est peu influencée par une augmentation de pH, contrairement aux charges variables associées à la matière organique.

Adsorption chimique ou chemisorption

L'adsorption chimique, également appelée adsorption spécifique, signifie que le soluté est retenu à la surface des particules par une liaison chimique ou par des liaisons hydrogènes. C'est une liaison spécifique de haute affinité (échange d'électrons), cette configuration est appelée complexe de sphère interne. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg et al., 2000).

Tous les solides ont une certaine capacité à réagir avec les protons. Les sites OH, à leur surface, réagissent comme des acides ou des bases faibles, selon le domaine de pH; ils sont dits amphotères.

Le phénomène de *complexation de surface* apparaît lorsqu'un cation métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (OH⁻, Cl⁻, SO₄⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, CN⁻). Ainsi les sites de surfaces forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

Précipitation et co-précipitation

La *précipitation* est considérée comme le phénomène le plus important après l'adsorption parmi les processus de rétention des métaux par les particules solides. Elle peut se produire dans l'eau des pores ou à la surface des particules. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité.

Dans le milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes. Le pH, le potentiel d'oxydoréduction qui agit également sur le pH et la température contrôlent la précipitation. Alloway (1995) cite les exemples suivants :

- dans les sols à pH élevé, la solubilité du cadmium est principalement contrôlée par l'otavite (CdCO₃) et dans les sols soumis à des conditions réductrices, c'est plutôt CdS qui est responsable de la faible solubilité du cadmium,
- le plomb est essentiellement contrôlé par les phosphates peu solubles (pyromorphite), notamment dans les sols à pH élevé,

- le manganèse est contrôlé par la pyrolusite (MnO_2) qui est le minéral le plus stable dans les milieux bien oxydés et par la manganite ($\text{MnO}(\text{OH})$) sous des conditions fortement réductrices,
- dans les sols, les formes sorbées du zinc sont généralement plus stables que les formes minérales, à l'exception de la franklinite (ZnFe_2O_4) qui peut contrôler la solubilité du zinc mais qui est limitée par la concentration en Fe(II).

La *co-précipitation* est définie comme la précipitation simultanée d'un élément en association avec un autre élément, quel que soit le mécanisme d'interaction (Alloway, 1995). La co-précipitation est assimilable à la précipitation de surface. C'est un mécanisme de sorption qui peut se produire alors que la saturation des sites de surface n'est pas observée. La phase solide qui se forme n'est pas pure mais constituée d'un mélange de deux précipités. Dans ce cas, les activités des nouveaux composés ne sont plus égales à un (Sigg et al., 2000).

Alloway (1995) cite quelques co-précipitations généralement observées dans le sol :

Oxydes de fer	Mn, Ni, Cu, Zn
Oxydes Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonates	Mn, Fe, Co, Cd
Argiles	Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Mn, Fe, Ti

Approche empirique de l'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation existant à l'équilibre, à une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. On admet que la masse d'élément adsorbé sur le solide et la concentration dans la fraction mobile sont toujours en équilibre et reliées par une relation où le temps n'intervient pas. Il est supposé que l'adsorption est linéaire, réversible et instantanée (de Marsily, 1994).

Cette approche est de type "boîte noire" car rien n'est dit sur le ou les mécanismes de rétention impliqué(s). Le coefficient de partage, K_d , est directement fonction de la texture du sol, de sa nature, des teneurs en matières organiques et des paramètres physico-chimiques.

Dans le cas où chaque élément se déplace en solution indépendamment de ses voisins, d'autres relations instantanées mais non linéaires entre les fractions aqueuses et fixées ont été proposées. Les données bibliographiques montrent que les modèles de Freundlich et de Langmuir, initialement utilisés pour étudier l'adsorption de gaz à la surface des solides, sont fréquemment employés pour décrire ces phénomènes.

Le modèle thermodynamique de Langmuir n'est théoriquement applicable que dans le cas de sites d'adsorption localisés, homogènes et d'égale énergie sans interaction latérale entre les particules adsorbées. Dans ce modèle, la quantité des sites est limitée et tous les sites ont la même affinité chimique. Il permet d'accéder à la valeur à saturation des sols.

Le modèle de Freundlich permet de traduire l'intensité de la rétention. Dans ce modèle, la quantité de sites est illimitée et les affinités chimiques décroissent avec la quantité adsorbée croissante (Alloway, 1995).

Certains auteurs ont démontré que la sorption des métaux suit différents modèles selon le type d'interaction mis en jeu (Fic et Isenbeck-Schroter, 1989; Serpaud et al., 1994; Calace et al., 2001). Cependant l'utilisation des isothermes d'adsorption ne donnent pas de résultats satisfaisants à cause des processus de sorption spécifiques qui sont différents selon les métaux considérés (Fic et Isenbeck-Schroter, 1989). En effet, les modèles d'adsorption classiques, tels Langmuir et Freundlich, décrivent une multitude de réactions et ne tiennent pas compte des

mécanismes réellement impliqués (Alloway, 1995). Ce sont des modèles macroscopiques qui ne différencient pas l'adsorption des autres processus de sorption telle la précipitation. De plus, même s'ils décrivent les données expérimentales, ils ne permettent pas de comparer le comportement de différents sols, car ils ne prennent pas en compte des informations de types mécanistiques.

Effet de la cinétique sur l'adsorption

Les temps de réactions chimiques dans les sols peuvent varier de la milliseconde à l'année. Les réactions d'échanges ioniques peuvent être instantanées, mais la majorité des réactions de sorption se déroule en quelques heures. Le temps de résidence des éléments dans le milieu a clairement une influence. La cinétique, plus lente, de la désorption par rapport à l'adsorption, entraîne une irréversibilité apparente de l'adsorption, ce qui se traduit par le phénomène d'hystérésis. Cependant, pour des temps de désorption suffisamment longs, on retrouve les valeurs initiales d'adsorption (de Marsily, 1994). La réversibilité étant fonction de la liaison créée, ce phénomène s'explique par le fait que, plus le temps de contact est long, plus la rétention entre le sorbat et le sorbant est intense (complexation de surface) et donc la désorption plus difficile à détruire. Ainsi, lorsque les temps de contact sont longs, le phénomène est plus marqué.

Pour la fixation sur la MO, on attribue les temps de réactions rapides aux formes labiles, tandis que les réactions plus lentes sont associées aux formes non-labiles, plus difficiles à désorber et moins biodisponibles (Sparks, 2001).

2.2.2 Rôle des paramètres physico-chimiques

Rôle du pH

Le pH est un facteur déterminant sur la mobilité des métaux. Il est généralement contrôlé dans le milieu par la capacité tampon du système (carbonates et CEC) et par l'activité biologique. La réduction des sulfates en sulfures ainsi que la dénitrification sont, par exemple, des réactions qui entraînent une augmentation du pH.

De manière générale, l'augmentation du pH (i) entraîne la formation de composés insolubles, (ii) favorise l'adsorption métallique et (iii) augmente la CEC du milieu. Au contraire, une diminution du pH entraîne (i) la mise en solution des sels métalliques, (ii) la dissolution des phases de rétention, (iii) la désorption des cations et (iv) l'adsorption des anions.

Les *cations métalliques*, présents sous forme dissoute à pH acide, s'adsorbent et précipitent (oxydes, carbonates) quand le pH augmente, tandis que les *métaux de transition et métalloïdes*, principalement présents sous forme d'oxyanions, voient leur concentration augmenter dans la phase aqueuse. L'arsenic, par exemple, est plus mobile dans les sols calcaires (Matera, 2001).

Les expériences menées par Serpaud et al. (1994) montrent qu'une augmentation du pH de 5 à 8, implique systématiquement une augmentation du taux d'adsorption du Cu, Cd et Zn. L'augmentation de l'adsorption des métaux avec le pH peut être interprétée de différentes manières. Baron (1991) formule les interprétations suivantes : (i) une compétition plus faible des ions H^+ avec les espèces cationiques M^{2+} et MOH^+ sur les sites de surface ; (ii) une augmentation du nombre de sites carboxyles déprotonisés ; (iii) le passage de composés humiques des sédiments d'une structure en agrégat à une structure plus étirée où les sites complexants sont plus accessibles ; (iv) l'accroissement de la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates

et donc de l'adsorption sur ces phases ; (v) une modification du degré de cristallisation des oxydes et donc de leur capacité d'adsorption.

Rôle du potentiel d'oxydo-réduction

Dans un sol, le potentiel d'oxydo-réduction est en grande partie contrôlé par le degré d'aération (pratiques culturales et événements climatiques) et la capacité de drainage du sol. La production de CO_2 , associée à la dégradation de la matière organique par les bactéries, développe des conditions réductrices dans le sol ou le sédiment (Sparks, 1995).

Les conditions rédox ont une influence significative sur la solubilité de certains métaux comme Fe, Mn et Cr qui sont plus mobiles sous leur forme réduite. De plus, elles influencent les quantités d'oxyhydroxydes et de sulfures présentes dans le sol ainsi que leurs capacités d'adsorption. Des conditions réductrices vont provoquer la dissolution de ces phases et la remise en solution des ions adsorbés ou co-précipités. Les micro-organismes ont également un rôle dans l'oxydation ou la réduction des certains minéraux ou de certains éléments. Par exemple, des bactéries du genre *Thiobacillus ferrooxidans* et *Metallogenium* sont respectivement impliquées dans la précipitation des oxydes de fer et des oxydes de manganèse.

Effets de compétition

Il existe des compétitions sur les sites de surface entre métaux mais également entre métaux et cations majeurs, tels le calcium. Serpaud et al. (1994) ont étudié l'adsorption de plusieurs métaux sur des sédiments. Ils constatent que la rétention sur les argiles (fraction échangeable) est supérieure pour le zinc, qui a un rayon ionique plus faible, que le plomb (0,7 et 1,2Å respectivement). La précipitation ou co-précipitation sur les oxy-hydroxydes métalliques semble préférentielle vis-à-vis du plomb pour lequel il y aurait de plus grandes affinités. Cependant, Serpaud et al. (1994) constatent que la présence d'autres métaux n'a pas d'influence sur le pourcentage d'adsorption .

La minéralisation de l'eau peut influencer la disponibilité des contaminants en augmentant la compétition sur les sites de sorption entre les métaux (M^{n+}) et les cations majeurs, notamment le calcium (Ca^{2+}) (Christensen, 1984; Wang et al., 1997). Jacobs et Waite (2004) ont mis en évidence que la présence de calcium réduit significativement la rétention du fer et du manganèse sur une zéolite, un aluminosilicate largement employé pour ses propriétés de surface dans la rétention des métaux *in situ*. Les anions de nature minérale (HCO_3^- , Cl^- , HPO_4^- , ...) ou organique (substances humiques) influencent également les phénomènes d'adsorption et de désorption. Par exemple, les concentrations en phosphates peuvent contrôler l'arsenic en solution (Matera, 2001). Les ions chlorures peuvent également augmenter la complexation en solution, notamment en se complexant largement avec le cadmium (Warwick et al., 1999). La force ionique exercerait également une influence sur la conformation spatiale des AH, son augmentation réduisant le nombre de sites accessibles.

Rôle de la température et de l'humidité du sol

Entre 10 et 30 °C , l'effet de la température sur la capacité d'adsorption n'est pas très significative (Serpaud et al., 1994). Cependant, elle a un rôle indirect sur l'adsorption via l'activité biologique du sol qui peut produire des substances acides et complexantes issues de la biodé-

gradation de matières organiques. Ainsi, elle influe sur l'activité des organismes susceptibles de catalyser les réactions rédox, tels *Thiobacillus* (Schmitt et al., 2001). L'action catalytique de ce type de souche culmine à une température de 32°C, tandis qu'elle devient négligeable pour des températures inférieures à 5°C (Evangelou, 1995).

Comme la température, l'humidité a un rôle indirect sur l'activité biologique du sol. La décomposition de la matière organique est ralentie en conditions anaérobiques c'est-à-dire dans des sols mal drainés. A l'inverse, l'activité bactérienne est ralentie dans un milieu trop sec.

Présence de matière organique

La nature et la quantité de matières organiques présentes dans les sols ou les sédiments a un rôle direct sur les capacités de rétention du milieu. Ainsi, dans un sol, les horizons supérieurs, riches en matières organiques (MO), ont un fort pouvoir immobilisateur vis-à-vis des métaux, tandis que les horizons plus profonds ont un pouvoir de fixation plus faible (Calace et al., 2001).

Au cours du temps, la structure des MO du sol devient plus complexe par polymérisation et leur poids moléculaire augmente. Ces molécules deviennent donc moins mobiles et leur pouvoir de rétention vis-à-vis des métaux augmente. La sorption des acides humiques (AH) dans le sol durant le transport abaisse la mobilité des contaminants associés. Le recouvrement par les substances humiques des composants du sol augmente également les capacités de rétention du sol (Calace et al., 2001).

La composition minéralogique du sol joue un rôle vis-à-vis de la MO. En effet, les sols argileux sont généralement plus riches en MO que les sols sableux, ce qui augmente encore leur pouvoir de rétention. La formation d'agrégats entre la matière organique et les minéraux du sol (argiles, quartz, oxydes, matériaux amorphes) stabilise les substances humiques, les rend moins accessibles aux attaques microbiennes (Chenu et Stotzky, 2002; Duchaufour, 2001) et neutralise une partie des sites réactifs (Benedetti et al., 1996).

Malgré un pH acide, les métaux cationiques peuvent se complexer avec la MO et rester piégés dans la phase solide. Cependant, la minéralisation ultérieure est susceptible de remettre les ions sorbés en solution. A l'inverse, à pH élevé, la mise en solution de la matière organique peut impliquer une plus grande mobilité des métaux liés aux colloïdes organiques.

2.2.3 Mobilisation colloïdale

Le transfert de l'eau et des formes dissoutes constitue la forme prédominante de transfert vertical vers les aquifères pour la majorité des polluants. Cependant, de par leurs propriétés, certains polluants ne se retrouvent en solution qu'en concentrations très faibles. Néanmoins, des substances jugées peu solubles sont parfois trouvées dans les aquifères. Le transfert de ces substances intervient donc par un autre mécanisme. Il a été constaté la présence de contaminants en solution, à des concentrations largement supérieures à celles déterminées par leur solubilité. Divers modèles proposent d'expliquer ce phénomène en faisant intervenir les colloïdes présents dans la solution. Différents auteurs, ont mis en évidence que le transfert pouvait se faire sous forme adsorbée sur des colloïdes qui eux-mêmes sont présents en suspension dans la phase liquide (Crançon, 2001; Denaix et al., 2001; Ryan et Gschwend, 1990). On appelle ce processus le "transfert facilité par les colloïdes" (TFC). Ainsi la mobilité de certains polluants est étroitement liée à la mobilité des colloïdes et à leur capacité de rétention.

Nature des colloïdes

Les particules colloïdales comprennent la quasi-totalité des particules minérales de taille argileuse (argiles minéralogiques, oxydes et hydroxydes amorphes ou cristallisés,...) ainsi qu'une partie de la fraction organique (acides humiques et fulviques). Selon le degré d'altération et la nature des sols, on ne trouvera pas les mêmes colloïdes. Un colloïde est une particule dont la taille est le plus souvent définie comme comprise entre 1 nm et 1 à 10 μm (van der Lee, 1997; Sigg et al., 2000; Crançon, 2001). Sa taille est suffisamment réduite pour que l'action de la pesanteur soit très limitée sur son comportement, mais suffisamment élevée pour la distinguer d'une molécule en solution. D'après la loi de Stokes, la vitesse de sédimentation des colloïdes est inférieure à 10^{-2} cm/s (Sigg et al., 2000). Il s'agit de particules globalement chargées négativement qui présentent une grande surface spécifique, ce qui leur confère une grande réactivité.

Un colloïde peut être formé, par détachement, à partir d'un sol ou des matrices minérales dans l'aquifère, par défloculation ou dissolution, lors de la diminution de la force ionique du milieu. Il peut également être formé à partir de sursaturation de phases minérales en solution (Crançon, 2001).

Transfert des colloïdes

La mobilité des colloïdes dans le sol est fonction de plusieurs facteurs qui déterminent l'état de dispersion des particules élémentaires. L'état de dispersion est constaté lorsque les colloïdes sont chargés électriquement, car dans cette configuration les particules se repoussent, les colloïdes sont dits stables. Si leurs charges de surface diminuent, alors les répulsions seront moins fortes et, lorsque les champs s'annulent, il y a floculation ou coagulation (Sigg et al., 2000). Souvent, on observe un recouvrement des agrégats de sol ou des minéraux par les colloïdes mais celui-ci réversible. L'état de dispersion est influencé principalement par la nature et la charge des colloïdes, le pH (cas des colloïdes à charge variable) et la force ionique déterminée par la concentration et la valence des ions en solution. Leur dispersion dépend également de leur proportion en solution.

Comme cité précédemment, la hausse du pH du sol augmente les capacités de sorption des métaux par le sol, cependant, elle favorise également la disponibilité des colloïdes dans la solution. En effet, elle augmente les charges négatives des particules et favorise les répulsions entre les molécules ou particules. Ainsi, elle entraîne la mobilisation de la fraction colloïdale (Oste et al., 2002). L'augmentation de la force ionique entraîne la condensation d'une suspension colloïdale, tandis que les faibles concentrations et les ions monovalents facilitent la dispersion (Perdrix et al., 1998). Pour des teneurs en calcium croissantes, la solubilité, la charge nette et la taille des colloïdes organiques sont réduites (Schaumman, 1998). L'auteur explique cela par la formation de ponts calciques entre les molécules qui stabilisent la structure de la MO.

Du fait de la composition minéralogique ou organique de la matrice, les colloïdes peuvent être immobilisés. Denaix et al. (2001) observent que les colloïdes argileux sont immobilisés et accumulés dans l'horizon B (enrichi par illuviation), ce qui dans ce cas limite le départ des métaux qui leur sont associés vers la nappe phréatique. Au contraire, la présence de matière organique dans le milieu peut faciliter le transport des colloïdes aussi bien dans le sol que dans les aquifères, en favorisant la dispersion, grâce à ses propriétés électrostatiques (Karathanasis, 1999).

L'état de saturation en eau du milieu est également un facteur majeur du transfert des colloïdes dans les milieux poreux. La mobilisation des colloïdes augmente après des périodes sèches (Denaix et al., 2001). On observe une rétention plus importante des colloïdes dans la matrice lorsque la teneur en eau diminue. Les colloïdes se fixent préférentiellement à l'interface air-eau (force capillaire), ce qui retarde leur transfert (Choi et Corapcioglu, 1997). Par ailleurs, ce transfert ne se fait que via des pores conducteurs, c'est-à-dire saturés. Pour de faibles teneurs en eau, seuls les pores de petits diamètres sont saturés, ne permettant pas un transfert efficace des colloïdes. Ainsi, différents phénomènes hydrologiques peuvent avoir un rôle dans la remobilisation, comme les mouvements verticaux de la nappe et les événements pluvieux. Leurs actions seront différentes en fonction de la géochimie des eaux mises en jeu (force ionique, Eh et pH) (Crançon, 2001). La géométrie du milieu poreux peut également intervenir dans la mobilité des colloïdes. Les goulots des pores doivent être nécessairement supérieurs à la taille des particules afin d'éviter tout effet de filtration mécanique. Le transfert facilité par les colloïdes (TFC) sera donc favorisé dans les milieux sableux ou présentant des macropores. La remobilisation peut également être obtenue par une augmentation de la vitesse du fluide porteur (Crançon, 2001).

Ryan et Gschwend (1990) ont noté que, dans les aquifères, le transport des colloïdes était influencé par le taux d'oxygénation et les propriétés de drainage du sol. En milieu oxic, il a été constaté que le coating du quartz par des oxydes de Fe(III) était capable d'adsorber les colloïdes d'argiles chargés négativement. Par contre, lorsque des eaux réductrices, riches en carbone organique, traversent ces zones, il est supposé que le coating de fer est réduit et les oxydes dissous, ce qui a pour conséquence la remobilisation des colloïdes argileux. Le recouvrement des grains de sol par la MO, chargée négativement, limiterait le transfert des colloïdes chargés positivement. Mais l'oxydation de la MO, qui a tendance à rendre le milieu plus réducteur, déstabilise les oxydes présents dans le milieu. Ceci peut causer le lessivage des argiles et des macromolécules organiques jusque là adsorbées sur les surfaces positives des hydroxydes.

Mobilisation des métaux par voie colloïdale

L'association polluant-colloïdes en suspension se traduit par une augmentation de leur solubilité apparente. Selon sa nature, le colloïde aura des propriétés de surface différentes vis-à-vis des métaux et son pouvoir de rétention sera fortement contrôlé par les charges de surface.

Crançon (2001) a considéré la présence de substances humiques du sol (immobile) comme un acteur majeur des processus qui assurent la rétention des éléments dans le sol. Cependant, les acides d'origine organique joueraient un rôle essentiel dans la constitution de la phase colloïdale dont la source est située dans les horizons superficiels du sol.

Denaix et al. (2001) ont montré que 50% du plomb, dans un sol alluvial et contaminé, sont mobilisés sous forme de bio-colloïdes associés à du Zn. L'autre part du Zn est associée aux minéraux argileux (smectites) en position échangeable ou incluse dans la structure minérale. Blanchard (2000) fait les mêmes observations. L'adsorption échangeable sur les argiles est favorable au zinc, du fait de son rayon ionique, tandis que la fixation sur les oxydes métalliques et la complexation par la matière organique sont préférentielles pour le plomb. Certains auteurs se sont intéressés au rôle du poids moléculaire de la matière organique. Ainsi, Calace et al. (2001) ont conclu que le cuivre peut interagir et former des complexes stables avec des substances organiques de faibles et de hauts poids moléculaires, tandis que le cadmium interagit uniquement avec les composés de hauts poids moléculaires.

La modélisation du TFC est généralement basée sur la prise en compte d'une phase supplémentaire. En plus des phases solide-immobile, liquide et gazeuse, on considère une phase solide colloïdale mobile. La modélisation du TFC est donc particulièrement complexe du fait des multiples interactions entre le polluant, la phase solide immobile et la phase colloïdale mobile. Il faut prendre en compte la répartition du polluant entre la phase solide fixe et mobile, mais également, tenir compte de la mobilité des colloïdes qui est influencée par divers facteurs physiques et physico-chimiques.

Le modèle proposé par Sun et al. (2001) comprend une équation de transport pour le fluide, une équation pour le transport des colloïdes et une équation contrôlant la libération et la fixation des colloïdes. van der Lee (1997) prend en compte, dans son modèle, la probabilité de fixation et la capacité de fixation du milieu, vis-à-vis des particules transportées par le fluide. Il faut également prendre en compte les effets cinétiques qui contrôlent leur transfert (Johnson et al., 1996; van der Lee, 1997; van de Weerd et al., 1998).

2.3 Problématique des sédiments contaminés mis en dépôt

En fond de cours d'eau, les métaux contenus dans les sédiments sont en équilibre avec les potentiels d'oxydo-réduction. Ils sont alors présents sous des formes très stables, notamment associés à des sulfures, peu solubles, dans le cas de sédiments profonds. Lors de leur mise en dépôt à l'air libre, ces phases sont déstabilisées suite à l'altération progressive du sédiment. Les métaux présents sont, en conséquence, potentiellement mobiles et présentent un risque de contamination pour l'environnement si leur mobilité est suffisante.

2.3.1 Évolution du sédiment après dépôt

Dans les dépôts de sédiments, on observe l'oxydation des sulfures qui reprécipitent sous forme de sulfates et de composés intermédiaires. Suite à l'oxydation des sulfures, les métaux qui leurs étaient associés tels que Fe, Zn, Cd, Cu, Pb peuvent précipiter sous de nouvelles phases (carbonates, sulfates, oxydes, phosphates) généralement plus solubles que les sulfures. Ainsi les métaux sont susceptibles d'augmenter en solution. Ils peuvent également s'associer à des phases porteuses sous forme échangeable, par exemple sur des hydroxydes ou des oxydes fraîchement formés, suite à l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction, sur des carbonates, des argiles... (Tack et al., 1996; Tack et al., 1997; Gabler, 1997; Cauwenberg et Maes, 1997). De la même manière, les métaux peuvent être fixés par d'autres composants des sédiments, tels les matières organiques ou les parois cellulaires des organismes (Calmano et al., 1993). Ces processus peuvent aboutir à l'augmentation de la mobilité des métaux au cours de l'oxydation du sédiment, ce phénomène est particulièrement marqué pour le zinc et le cadmium qui restent en solution ou s'adsorbent sous forme échangeable. Par contre, le fer reste peu mobile, car il est de nouveau immobilisé sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes de fer(III) (Cauwenberg et Maes, 1997). De plus, la pyrite s'oxyde moins rapidement que les autres sulfures initialement présents dans les sédiments (Tack et al., 1997).

Tack et al. (1999) ont étudié l'impact du dépôt d'un sédiment de curage contaminé sur un sol sous-jacent. Le sédiment étudié est contaminé en Zn (1450 ppm), Cd (17 ppm), Pb (274 ppm) et Cu (210 ppm). Dans cette étude, la migration du Zn et du Cd a été observée mais en quantités très faibles. Selon les propriétés du sol, les auteurs estiment que les métaux migrent plus ou moins en profondeur. Par exemple, le cadmium peut migrer jusqu'à 2 m de profondeur dans un sol sableux, tandis qu'il est retenu dans les 5 premiers cm dans un sol argileux. Ainsi,

dans cette étude, les quantités de cadmium retenu dans les sols sont faibles (0,2 à 2 mg/kg) et sa concentration en solution (0,5 $\mu\text{g/l}$) est inférieure au seuil de potabilité. Ce qui permet aux auteurs de conclure qu'il n'y a pas de risque pour l'environnement suite à ce dépôt.

Calmano et al. (1993) ont étudié l'influence, sur la mobilité des métaux, des cycles d'oxydation-réduction sur un sédiment ayant un faible pouvoir tampon. Initialement à pH 7, ils ont constaté qu'en période d'oxydation, le pH dans le sédiment chute à pH 3, tandis qu'en période d'anoxie, le pH augmente. Au cours des cycles, les sulfures sont progressivement dissous et la capacité de neutralisation de l'acidité du sédiment diminue. Les métaux associés aux sulfures se réorganisent entre les phases aqueuse et solide. Avec le temps, le zinc et le cadmium augmentent en solution ainsi que les fractions échangeables ou associées aux carbonates. Ils sont donc mobilisés sous des formes moins stables que les sulfures. Le plomb est associé aux oxy-hydroxydes et une légère mobilisation du plomb peut être observée. Cependant, elle est négligeable, comparée à celle du zinc et du cadmium. Calmano et al. (1993) concluent également que, même dans des sédiments bien tamponnés, les métaux se réorganisent sous des formes moins stables. Une mobilisation de ces éléments ne peut donc être exclue. Les travaux de Vauléon et al. (2001) sont en accord avec ce dernier point. Dans cette étude, l'impact de la mise en dépôt de sédiments contaminés a été étudié à l'échelle du terrain.

2.3.2 Évaluation des risques de pollution du sol et des eaux souterraines

L'évaluation des risques est un concept qui repose sur différentes notions : les cibles (faune, flore et l'Homme), les voies de transfert (eau, air), les durées d'exposition et les mécanismes entraînant la toxicité (cancérogénèse, mutagénèse). L'intérêt porté aux risques potentiels des déchets solides est croissant. En effet, les matériaux tels les boues, les composts, les cendres et les sédiments sont rarement considérés comme toxiques par le législateur, cependant pour certains scénarios, un risque peut exister.

Deux voies d'exposition sont généralement considérées : l'exposition directe des humains (inhalation, contact dermique, ingestion) et l'exposition indirecte par l'eau de boisson, suite à une contamination de la nappe phréatique (Lemière et al., 2001).

Dans le cas de l'exposition humaine directe, le risque est calculé en comparant les concentrations des polluants dans le matériel aux valeurs cibles. Si celles-ci sont supérieures, le dépôt ne doit pas être réalisé là où les hommes peuvent entrer en contact avec les matériaux. Ceci nécessite le plus souvent la mise en place d'un confinement.

Dans le cas de l'exposition aux eaux de boisson, l'évaluation des risques pour les eaux souterraines est plus compliquée. La quantité de polluants, qui est lessivée depuis le matériel, est estimée à partir de calculs théoriques basés sur les teneurs en polluants totales ou au mieux en menant des essais de lixiviation. Les concentrations en éléments lessivés sont ainsi comparées aux valeurs guides sur la qualité des eaux en tenant compte des dilutions qui peuvent intervenir dans le milieu naturel et en évaluant les quantités d'eau ingérées par la cible.

Cependant, ces méthodes ne prennent, généralement, pas en compte des mécanismes plus complexes pouvant interagir avec les polluants. Par exemple, une mobilisation colloïdale ou à l'inverse des phénomènes de rétention.

Le terme source

Lors de la mise en dépôt de matériaux contaminés, on place à la surface du sol une certaine quantité de polluants. Ce volume de solide, libérant des substances polluantes est *la source* (Lemière et al., 2001). La capacité de celle-ci à libérer les polluants en fonction du temps est d'une importance critique pour évaluer à long terme le risque de contamination du sol puis des eaux souterraines sous-jacents au dépôt.

Les propriétés intrinsèques de chaque polluant vont contrôler la vitesse avec laquelle le stock présent va être extrait par les différents vecteurs (le ruissellement ou l'infiltration des eaux de pluie ou de surface, la dispersion aérienne suivie des retombées sur le sol). Les propriétés physico-chimiques du solide porteur vont intervenir sur cette vitesse de relargage des polluants, notamment par des phénomènes de rétention.

La conjonction de la source et du vecteur est le *terme source* (Lemière et al., 2001). Il peut être appréhendé par différents essais (extractions sélectives, essais de lixiviation). Ainsi, prévoir les risques de diffusion de la pollution ne se limite pas à quantifier les polluants présents.

Évaluation des transferts

Les objectifs de l'évaluation des risques sont de connaître les exutoires auxquels la pollution se présentera, d'évaluer les temps de diffusion des polluants, et d'estimer leurs concentrations dans le temps et dans l'espace. Des solutions analytiques peuvent être employées pour des pollutions locales, mais celles-ci impliquent des hypothèses d'homogénéité du milieu et d'uniformité des écoulements.

A l'heure actuelle, de nombreux modèles numériques ont été développés afin de simuler une pollution des eaux souterraines. Les différents modèles numériques existants diffèrent entre eux selon le modèle mathématique employé (monophasique ou polyphasique, couplage chimie-transport, ...), le type de milieu que le modèle peut traiter (poreux, fissuré,...), la possibilité de traiter la zone non-saturée, la technique de résolution numérique (différences et éléments finis, méthodes des caractéristiques, marche aléatoire) et le nombre de dimensions spatiales pris en compte (1 à 3D). Cependant, les modèles numériques doivent être suffisamment renseignés.

On peut citer quelques modèles largement employés en France et à l'étranger :

- MT3DMS (US EPA) dédié au transport de masse dans les nappes et lié à MODFLOW pour la modélisation des écoulements,
- MOFAT (US EPA) permet de modéliser les écoulements triphasiques,
- MARTHE (BRGM) un modèle d'écoulement en milieu poreux, en zone saturée et non-saturée, permet de simuler des écoulements diphasiques, le transport de masse et le couplage entre les modèles de transport et de chimie,
- METIS (ENSMP) un modèle d'écoulement et de transfert (3D) en zone saturée et non-saturée,
- HYTEC (ENSMP) est un modèle de transport réactif qui résulte du couplage entre un modèle de transport au choix (METIS, R2D2) et un code de calcul de spéciation (CHESS).

CHESS et HYTEC seront utilisés dans cette étude et présentés par la suite.

Méthodes d'études des sédiments contaminés

L'étude du comportement des sédiments mis en dépôt est complexe du fait de la nature des sols et des sédiments, ainsi que de la variabilité des facteurs contrôlant les mécanismes de rétention. Il est donc difficile d'évaluer, a priori, avec certitude la mobilité des polluants et les moyens sont limités. Pour van der Sloot et al. (1996), différents facteurs affectent le lessivage des sols, des déchets et des sédiments. Ainsi, un seul test n'est pas suffisant pour étudier l'ensemble des propriétés du matériel. Cependant, malgré les incertitudes et face à cette complexité, une série d'essais peut permettre une meilleure connaissance du matériel.

L'estimation de la mobilité des contaminants peut être obtenue grâce à des essais de lixiviation en laboratoire. Ceux-ci peuvent apporter des éléments nécessaires à la gestion des sédiments et à l'évaluation des risques. Les essais en batch permettent de caractériser et de quantifier le potentiel mobilisable, de déterminer les cinétiques de désorption. Les essais dynamiques, en batch ou en colonne, conduisent à évaluer le potentiel de contaminants mobilisables en fonction du ratio cumulé liquide/solide (L/S). Ces essais dynamiques sont encore rarement appliqués sur des sédiments. Tack et al. (1999) ont réalisé des essais de lixiviation en cascade à $\text{pH} = 4$ pour simuler l'effet des pluies acides sur un sédiment mis en dépôt. Le ratio liquide/solide peut être ramené à une échelle de temps, afin d'estimer le potentiel de polluants lessivables (Tack et al., 1999). Cependant, même si ces essais permettent d'appréhender le comportement du sédiment vis-à-vis du lessivage sur de longues périodes, ils ne prennent pas en compte l'évolution des propriétés physico-chimiques du sédiment *in situ* à long terme.

Les extractions sélectives simples ou séquentielles apportent des informations sur la réactivité des différentes fractions de métaux (solubles, réductibles, oxydables). Les méthodes d'extraction sélective ont été appliquées aux sédiments de curage par plusieurs auteurs (Calmano et al., 1993; Tack et al., 1996; Cauwenberg et Maes, 1997; Tack et al., 1997), notamment pour évaluer l'influence de l'oxydation sur le fractionnement des métaux dans les sédiments. Cependant, ces méthodes n'apportent pas d'information sur l'intensité et les cinétiques de remobilisation sur le terrain.

Ainsi, le devenir des polluants, à long terme en conditions naturelles, ne peut être que partiellement approché par des méthodes de laboratoire. Même si certains essais permettent d'appréhender le comportement du sédiment vis-à-vis du lessivage, beaucoup de facteurs ne sont pas pris en compte, notamment l'évolution des propriétés du sédiment suite à l'oxydation et l'altération du sédiment dans des conditions de surface.

3 Principes et équations pour la modélisation hydrogéochimique

Les polluants dans les sédiments se distribuent entre les phases liquide, solide et gazeuse. Au sein de ces phases, les polluants sont soumis à diverses réactions physico-chimiques. Le type de réaction qui aura lieu est déterminé par l'état thermodynamique du système et dépendra des paramètres environnementaux (T, pH, Eh) ainsi que de la forme dans laquelle se trouve le polluant dans la solution (ions libres ou complexes dissous). Les calculs de spéciation servent à caractériser la composition de la solution en se basant sur les principes thermodynamiques et permettent de caractériser la stabilité des polluants. Dans les modèles de simulation, en combinaison avec des modèles de transport, les calculs permettent de déterminer la dispersion des polluants dans l'espace et le temps.

En général, les phénomènes géochimiques et hydrodynamiques sont traités séparément pour des raisons de complexité numérique mais aussi parce qu'ils relèvent de deux communautés scientifiques distinctes. Dans la nature ou dans les sites anthropiques, les mécanismes géochimiques et hydrogéologiques peuvent être intimement associés. Les modèles de transport réactif sont développés dans cette perspective. Ainsi, le modèle réactif HYTEC (van der Lee et al., 2003) permet de modéliser un système hydrogéochimique comme un tout et de quantifier les mécanismes géochimiques. Il permet de simuler le transport simultané de plusieurs réactifs en diffusion et advection/dispersion dans un milieu poreux saturé ou non saturé.

3.1 Présentation du code géochimique CHESS

Le code CHESS (van der Lee, 1998) permet le calcul de la spéciation d'un système géochimique, c'est-à-dire la détermination des concentrations et des activités des diverses espèces chimiques présentes dans les différentes phases (aqueuse, solide et gazeuse). La saturation de la solution vis-à-vis de certains minéraux ou gaz est également calculée. CHESS peut également être utilisé de manière pseudo-dynamique dans le but d'étudier l'évolution du système chimique en fonction de la variation de certaines contraintes d'équilibre. Une originalité de ce modèle est de pouvoir traiter le comportement physico-chimique des colloïdes dans les systèmes hydrochimiques. Les concepts chimiques de base introduits et les méthodes de calculs utilisées dans les modèles géochimiques et en particulier dans le modèle CHESS sont présentés dans les paragraphes suivants.

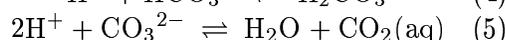
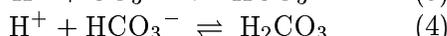
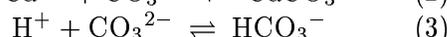
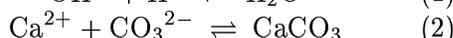
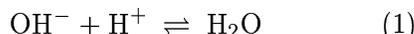
3.1.1 Principes de base

Équation de conservation de la matière

Le principe de conservation de la masse constitue la base de la modélisation de la spéciation chimique. Ce principe indique que dans un système fermé, la quantité totale d'un élément T est invariante et égale à la somme des concentrations de toutes les espèces le contenant. En d'autres termes, selon la loi de Lavoisier, au cours d'une réaction chimique la masse totale des produits formés est égale à la masse totale des réactifs consommés.

Si l'on considère un système géochimique simplifié incluant les carbonates, le calcium et le produit de dissociation de l'eau, on peut écrire les réactions chimiques ayant lieu en phase

aqueuse :



Ainsi, pour le système chimique envisagé, on peut écrire les bilans de masse suivants :

$$T_{Ca} = (\text{Ca}^{2+}) + (\text{CaCO}_3)$$

$$T_C = (\text{CaCO}_3) + (\text{CO}_3^{2-}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{CO}_2(\text{aq}))$$

avec (c_i) la concentration de l'espèce c_i .

Lois d'action de masse

Les réactions chimiques ayant lieu dans la phase aqueuse peuvent être transcrites sous forme de lois d'action de masse, appelées aussi lois des équilibres. Elles relient les activités des différentes formes des éléments présents à leur constante d'équilibre K_j telle qu'à l'équilibre, le produit des activités est égal à cette constante.

Par exemple, pour la réaction (2), la loi d'action de masse s'écrit :

$$K_1 = [\text{CaCO}_3][\text{Ca}^{2+}]^{-1}[\text{CO}_3^{2-}]^{-1}$$

Soit en utilisant une notation plus générale :

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_{es}} [C_i]^{\alpha_{ji}}$$

avec :

- K_j , la constante thermodynamique de la réaction chimique j ,
- N_{es} , le nombre d'espèces chimiques intervenant dans la réaction
- $[C_i]$, l'activité de l'espèce C_i ,
- α_{ji} , le coefficient stœchiométrique de l'espèce C_i dans la réaction.

Electroneutralité

Une solution aqueuse est supposée électriquement neutre, la somme des charges des ions positifs doit contrebalancer la somme des charges des ions négatifs. Le critère d'électroneutralité est utilisé pour vérifier la cohérence de la composition d'une eau. Il s'applique aussi bien aux résultats d'analyses chimiques d'un échantillon, qu'aux résultats d'une modélisation.

L'équation d'électroneutralité prend la forme générale suivante :

$$\sum_{i=1}^{N_s} z_i(C_i) = 0$$

avec :

- N_s , le nombre d'espèces en solution,
- z_i , la charge de la i^{me} espèce,
- (C_i) sa concentration (en molalité).

Correction des concentrations

Il convient de remarquer que les lois des équilibres chimiques s'expriment en terme d'activité. Il faut donc corriger les concentrations de sorte à obtenir les activités.

L'activité d'un ion dissous reflète la probabilité que l'ion subisse une réaction chimique. Dans l'eau pure, les ions sont entourés de molécules d'eau. En présence d'autres solutés, à cause de l'effet de compétition, la disponibilité de l'ion pour la réaction chimique diminue. L'activité de l'ion approche la concentration molaire lorsque cette compétition est négligeable. Dans une solution naturelle, il est donc nécessaire d'introduire des corrections pour convertir les concentrations en activités. Cette correction dépend de la force ionique et sera d'autant plus importante que la masse totale des solutés augmente. Elle se fait en introduisant un coefficient d'activité.

$$[C_i] = \gamma_{C_i}(C_i)$$

avec $[C_i]$, l'activité de l'espèce i ; γ_i , le coefficient d'activité dans la solution aqueuse de force ionique donnée et (C_i) , la molalité de l'espèce i .

Le coefficient d'activité varie de 0 à 1. Dans le cas d'une solution très diluée, il est égal à 1. De nombreuses formules ont été proposées pour calculer le coefficient d'activité. Les deux principales sont : la formule de Debye-Hückel, valable si la force ionique de la solution est faible ($< 0,1$ M) et la formule de Davies, valable jusqu'à une force ionique égale à 0,5 M.

Hypothèse de l'équilibre local

Dans les milieux géochimiques, on constate souvent le déséquilibre des solutions, sous ou sur-saturées vis-à-vis de certains minéraux, en particulier lorsqu'ils sont associés à des réactions d'oxydo-réduction. Ces déséquilibres peuvent être interprétés comme des effets cinétiques de réaction. En effet, il apparaît que la cinétique des réactions chimiques peut être importante et les réactions chimiques pourraient être représentées par des équations différentielles permettant d'exprimer leur avancée. Cependant, se pose le problème majeur de la détermination des paramètres cinétiques. Ces paramètres sont souvent mal connus et difficilement extrapolables. De plus, les phénomènes de précipitation peuvent être complexes. Ainsi l'utilisation de modèle géochimique nécessiterait le calage obligatoire des paramètres cinétiques et diminuerait l'intérêt de cet outil. Ajoutons que dans le cadre des milieux géochimiques naturels, les temps de séjour sont généralement supérieurs aux temps de réactions. Ainsi la cinétique n'est plus un facteur limitant et l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local est valide.

Un système est dit à l'équilibre thermodynamique quand il atteint un état de stabilité maximal (minimum d'enthalpie libre) et qu'il n'évolue plus dans le temps. L'état d'équilibre est défini par un ensemble de variables intensives et extensives bien définies et fixes. En géochimie des sols et des eaux, l'équilibre dépend de différents facteurs, notamment la température, la pression et l'activité des constituants.

Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, deux méthodes de calcul de spéciation sont proposées. L'une repose sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs du système. L'autre est basée sur l'utilisation des constantes thermodynamiques des réactions considérées. Cette dernière méthode, plus concrète, est la plus fréquemment utilisée dans les modèles géochimiques, dont CHESS. Ces constantes sont généralement connues et les données disponibles. La base principalement utilisée par CHESS est une version enrichie de celle proposée par le LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory, USA). Elle contient les valeurs des constantes de formation

de plus de 1400 espèces aqueuses, de près de 1000 minéraux et de 88 gaz. De plus, avec cette méthode, on peut aisément tenir compte de l'impact de la variation de la température sur les valeurs des constantes thermodynamiques.

3.1.2 Cinétique de dissolution et de précipitation

La possibilité de prendre en compte la dissolution ou la précipitation cinétique a également été introduite dans les codes. En effet, il est reconnu qu'un certain nombre de réactions sont contrôlées par la cinétique à l'échelle des temps de simulation. CHESS tient compte d'une approche mixte, une approche à l'équilibre pour les espèces aqueuses et une approche cinétique pour les phases solides.

Les mécanismes impliqués dans la dissolution et la précipitation d'un minéral sont complexes. Sa précipitation dépend du processus de nucléation et de l'état de saturation de la solution vis-à-vis de ce minéral. L'état de saturation est défini, pour un minéral M_pX_q , par rapport au produit ionique d'activité Q :

$$\Omega = \frac{Q}{K_s} = \frac{[M^{q+}]^p [X^{p-}]^q}{K_s}$$

avec :

- K_s la constante de solubilité du minéral, avec $K = 1/K_s$ la constante de formation définie dans la base de données de CHESS,
- $[M^{q+}]$, $[X^{p-}]$, respectivement l'activité des ions M^{q+} et X^{p-} .

L'état de saturation est également un indicateur de la tendance d'un minéral à se dissoudre. Lorsque la solution est sous-saturée vis-à-vis d'un minéral, celui-ci va avoir tendance à se dissoudre. L'indice de saturation Ω est donc une variable à prendre en compte dans la cinétique. La loi cinétique introduite dans CHESS est la suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \begin{cases} A_p k_p W_p (\Omega^a - 1)^b & \text{si } \Omega^a > 1 \\ -A_d k_d W_d (\Omega^f - 1)^g & \text{si } \Omega^f < 1 \end{cases}$$

avec :

- p et d des indices faisant référence à la précipitation et à la dissolution,
- k , la constante cinétique ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$),
- A , la surface volumétrique (m^2/m^3),
- a , b , f , g , des paramètres arbitraires de calage,
- Ω , l'indice de saturation défini ci-dessus,
- W , un facteur introduit afin de prendre en compte une éventuelle dépendance vis-à-vis de certains ions spécifiques susceptibles d'inhiber ou de catalyser la réaction, par défaut ce facteur est égal à 1.

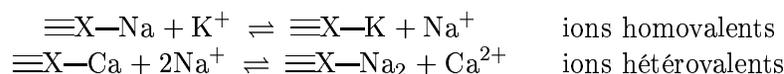
La loi de précipitation n'est pas forcément équivalente à la loi de dissolution, ainsi, la prise en compte de deux lois permet de simuler des réactions pour des minéraux ayant, par exemple, une précipitation rapide mais une dissolution lente.

3.1.3 Réactions de surface

Le modèle CHESS tient compte de l'échange ionique et de la complexation de surface. Le modèle est conçu de façon à gérer la compétition entre plusieurs ions pour un ou plusieurs sites.

Le mécanisme d'échange ionique correspond à la substitution d'un ion par un autre sur un site de surface sans engendrer d'interactions électriques à la surface de ce solide. Ceci est le cas si la

réaction d'échange ionique a lieu entre deux ions de même charge ou entre des ions de charges différentes mais selon une stœchiométrie respectant l'électroneutralité :



Une réaction d'échange ionique s'écrit de façon générale sous la forme suivante :



où K est la constante de sélectivité, la loi d'action de masse correspondant est :

$$K = \frac{[\text{S}_1][\equiv\text{X}-\text{S}_2]}{[\text{S}_2][\equiv\text{X}-\text{S}_1]}$$

soit une formulation tout-à-fait identique au cas des réactions de complexation en phase aqueuse.

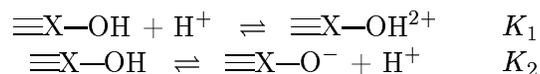
L'introduction de l'échange ionique dans le calcul de spéciation ne pose donc aucun problème particulier. Celle-ci nécessite simplement :

- (i) l'ajout dans la base d'une nouvelle composante : le site $\equiv\text{X}-$ sur lequel a lieu l'échange ionique. Cette composante "site" impose une donnée prépondérante : la Capacité d'Echange Cationique (CEC), c'est-à-dire la concentration totale en sites de cette nature.
- (ii) la modification des totaux initiaux des composantes susceptibles d'être fixées sur le site. Généralement, les sites considérés sont initialement présaturés par un ion connu. Ceci est spécifié dans la base de données thermodynamiques lors de la description du site.

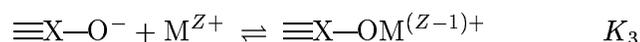
Ces modifications sont gérées par le modèle lui-même et sont totalement transparentes pour l'utilisateur.

La complexation de surface désigne une réaction au cours de laquelle la fixation d'un ion sur le site $\equiv\text{X}-$ d'un solide provoque l'apparition de charges électriques à l'interface du solide et de la solution. Le bilan électrique local n'étant plus nul, on doit prendre en compte dans la représentation du phénomène les interactions électriques engendrées. Ceci conduit à une méthodologie un peu plus complexe que dans le cas de l'échange ionique.

Ce type de réactions peut prendre la forme des réactions acide-base dues à la présence d'un groupe fonctionnel actif à la surface du solide :



ou encore celle de la fixation d'un cation métallique M^{Z+} sur le site $\equiv\text{X}-$:



Ces réactions peuvent être divisées en deux étapes : l'une correspondant à la fixation au sens strict, l'autre à la prise en compte des interactions électrostatiques engendrées par la surface solide chargée. On peut décrire ainsi ces deux phases :

- dans un premier temps, le proton se détache du site et se retrouve "libre" mais à proximité de la surface chargée, on note alors son activité $[\text{H}_s^+]$.
- dans un second temps, le proton traverse la couche diffuse, dans laquelle le potentiel électrique de la surface est actif, et se retrouve dans la solution aqueuse avec une activité "classique" $[\text{H}^+]$. Cette terminologie de couche diffuse est celle du modèle double couche retenu dans CHESS pour représenter les arrangements ioniques en solution à proximité d'une surface chargée.

Par conséquent, la réaction peut être considérée comme la combinaison des deux phénomènes décrits ci-dessus et la loi d'action de masse lui correspondant :

$$K_2 = \frac{[\equiv\text{X}-\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\equiv\text{X}-\text{OH}]}$$

peut être décomposée ainsi :

$$K_2 = \frac{[\equiv\text{X}-\text{O}^-][\text{H}_s^+]}{[\equiv\text{X}-\text{OH}]} \frac{1}{F_2} = K_2^{\text{int}} \frac{1}{F_2}$$

- K_2 la constante thermodynamique apparente de la réaction,
- K_2^{int} la constante thermodynamique intrinsèque de cette réaction,
- F_2 le facteur de correction électrostatique associé à cette réaction.

La constante thermodynamique qui doit être utilisée dans le calcul de spéciation est la constante apparente. Celle qui est fournie dans la base de données thermodynamiques est la constante intrinsèque. Dans tout calcul de spéciation, il est donc nécessaire de construire les lois d'action de masse des espèces adsorbées sous la forme de cette dernière relation, en utilisant la constante intrinsèque et la correction électrostatique.

Le coefficient de correction électrostatique dépend de la réaction considérée car il tient compte de la variation de charge à la surface du solide induite par l'adsorption de l'ion sur le site. Ainsi, le coefficient de correction s'écrit :

$$F = \exp\left(-\frac{e}{kT}\psi(0)\right)$$

avec :

- e , la charge de l'électron,
- k , la constante de Boltzmann,
- T , la température absolue,
- ψ , le potentiel surfacique.

La formule permettant de calculer le coefficient de correction électrostatique met en évidence une nouvelle non-linéarité du système à résoudre : le terme de correction électrostatique F dépend du potentiel électrostatique ψ . Or ce dernier lui-même dépend de la charge surfacique σ selon la relation :

$$\sigma = \sqrt{8 \epsilon \epsilon_0 \mathcal{N} k T I} \sinh\left(\frac{Z e}{2 k T} \psi_0\right)$$

où $\psi_0 = \psi(x=0)$ est le potentiel de surface (van der Lee, 1997). La charge surfacique s'exprime quant à elle par :

$$\sigma = \left(\frac{e \mathcal{N}}{AS}\right) Q_x$$

avec :

- \mathcal{N} , le nombre d'Avogadro,
- ϵ , la constante diélectrique de l'eau et ϵ_0 , la permittivité du vide,
- I , la force ionique,
- A , la surface spécifique du solide (m^2/g),
- S , la concentration du solide (g/L),
- Q_x , la somme des concentrations des espèces surfaciques chargées.

3.1.4 Méthodes de calcul

Les différents types d'équations présentées ci-dessus sont les clés du problème de spéciation. En écrivant une loi d'action de masse pour chacune des espèces chimiques, on obtient un système d'équations algébriques non linéaires permettant de calculer leur concentration et leur activité. Dans ce cas, le nombre d'inconnues est égal au nombre d'espèces présentes, c'est la méthode classique. Cependant, il est possible de réduire notablement le nombre d'inconnues de la spéciation en utilisant la méthode des composantes (Morel, 1983), qui permet de dresser de façon systématique le système d'équations algébriques non-linéaires. Cette méthode permet de poser les équations de façon claire et permet également des économies de temps de calcul importantes. Elle constitue la base du modèle géochimique CHESS.

Méthode des composantes de base

Le système est défini en écrivant chaque réaction entre une espèce non majeure et différentes espèces majeures. Les réactions sont alors équivalentes à des réactions de formation d'une espèce non majeure à partir uniquement d'espèces majeures.

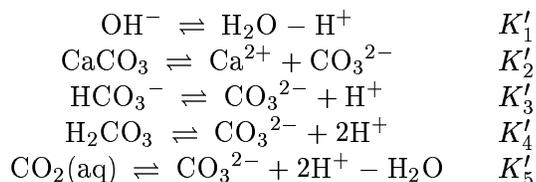
Le nombre d'inconnues est ainsi diminué, passant du nombre d'espèces chimiques N_{es} au nombre d'espèces majeures N_m , le nombre d'espèces majeures étant égal au nombre d'éléments chimiques contenus dans le système. La concentration de chacune des espèces non majeures peut être remplacée, dans les équations de bilan, par son expression en fonction des espèces majeures. Ainsi, les constantes d'équilibres sont modifiées et mettent en relation une seule espèce non majeure et différentes espèces majeures. Les seules inconnues sont les concentrations des espèces majeures, les concentrations en espèces non majeures étant déduites de manière explicite des relations d'équilibre.

Les éléments chimiques peuvent ne pas être nécessairement choisis comme entité élémentaire pour établir les équations de conservation de la matière. D'autres entités peuvent être choisies pour poser plus clairement et explicitement le problème du calcul de la stœchiométrie, ce sont les *composantes de base*. L'intérêt de baser la méthode sur les composantes de base, plutôt que sur les espèces majeures, qui dans la pratique aboutissent au même système d'équations, réside dans sa justification mathématique. Cette dernière permet de poser les équations de façon plus systématique, plus claire et d'effectuer des changements de base de composantes. Les règles du meilleur choix des composantes sont présentées dans l'ouvrage de Morel (1983). La possibilité de suivre ces règles a été introduite dans le modèle CHESS.

Principe général

Dans le système chimique simplifié défini précédemment (carbonates, calcium, eau), on dispose de $N_{es} = 9$ espèces reliées entre elles par $N_r = 5$ réactions indépendantes. On peut donc exprimer N_r espèces comme une combinaison d'autres espèces, selon la méthodologie proposée (Morel, 1983). Ainsi, il est possible de diminuer le nombre d'espèces N_{es} en sélectionnant N_{co} ($N_{es} - N_r$, soit 4) espèces en fonction desquelles on exprime toutes les autres. Ainsi, si le choix se porte sur les N_{co} espèces suivantes : H_2O , H^+ , Ca^{2+} et CO_3^{2-} , on peut réécrire ainsi les

réactions chimiques :



Les N_{co} espèces sélectionnées sont appelées composantes de base. Les autres espèces (OH^- , CaCO_3 , HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$ et H_2CO_3) sont dites secondaires ; elles peuvent toutes être exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire des composantes de base.

Soit, en utilisant des notations plus générales dans lesquelles c_i désigne désormais une composante de base et s_j une espèce secondaire :

$$s_j = \sum_{i=1}^{N_{co}} \alpha_{ji} c_i$$

Par ailleurs, ce système peut être retranscrit sous forme d'un tableau (Tab. 3.1), en abscisse duquel figurent les composantes de base et, en ordonnée, toutes les espèces. Il peut être généralisé sous la forme du tableau 3.2.

	H_2O	H^+	Ca^{2+}	CO_3^{2-}
H_2O	1			
H^+		1		
Ca^{2+}			1	
CO_3^{2-}				1
OH^-	1	-1		
H_2CO_3		2		1
HCO_3^-		1		1
CaCO_3			1	1
$\text{CO}_2(\text{aq})$	-1	2		1
	$T_1 = T_{\text{H}_2\text{O}}$	$T_2 = T_H$	$T_3 = T_{Ca}$	$T_4 = T_C$

TAB. 3.1 – Tableau descriptif du système chimique des carbonates

		$i = 1 \text{ à } N_{co}$				
		→				
$j = 1 \text{ à } N_{es} \downarrow$	$s_1 = c_1$	$\alpha_{1,1} = 1$...	0	...	0
	\vdots			\vdots		
	$s_j = c_i$	0	...	$\alpha_{i,i} = 1$...	0
	\vdots			\vdots		
	$s_{j'} = c_{N_{co}}$	0	...	0	...	$\alpha_{N_{co}, N_{co}} = 1$
	$s_{j''}$	0	...	$\alpha_{j'', i}$...	$\alpha_{j'', N_{co}}$
	\vdots			\vdots		
	$s_{N_{es}}$	$\alpha_{N_{es}, 1}$...	$\alpha_{N_{es}, i}$...	0

TAB. 3.2 – Tableau descriptif d'un système chimique quelconque

En s'aidant de ce dernier (Tab. 3.2), il est aisé de retrouver les équations décrites au paragraphe précédent :

- (i) Chaque ligne de la partie basse du tableau correspond à la loi d'action de masse d'une des espèces secondaires exprimées en fonction des composantes de base ; si l'on combine cette loi avec la relation activité-concentration, on obtient :

$$(s_j) = \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_{i=1}^{N_{co}} [c_i]^{\alpha_{ji}} \quad \text{pour } j = 1 \text{ à } N_{es}$$

- (ii) Chaque colonne du tableau correspond à l'équation de conservation de la masse d'une des composantes de base :

$$T_i = \sum_{j=1}^{N_{es}} \alpha_{ji}(s_j) \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } N_{co}$$

avec : T_i le total de la composante de base i . Si cette dernière est une espèce simple, ne contenant qu'un élément chimique (par exemple Ca^{2+}), le total T_i a alors une signification physique évidente, il s'agit de la quantité totale de cet élément chimique présent dans le milieu, toutes phases confondues.

En injectant l'expression de chaque espèce secondaire s_j dans les équations de conservation de la masse, on obtient alors un système de N_{co} équations algébriques non-linéaires à N_{co} inconnues : les activités des composantes de base $[c_i]$ (à partir desquelles on peut calculer les concentrations de toutes les espèces du système géochimique considéré) :

$$T_i - \sum_{j=1}^{N_{es}} \alpha_{ji} \frac{K_j}{\gamma_j} \prod_{k=1}^{N_{co}} [c_k]^{\alpha_{jk}} = 0 \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } N_{co}$$

La méthode des composantes revient donc, d'un point de vue mathématique, à considérer le système chimique comme un espace vectoriel de dimension N_{co} dans lequel on choisit une base (les composantes). Elle permet de poser n'importe quel problème de spéciation de façon systématique et claire, et réduit notablement le nombre d'inconnues du système : de N_{es} espèces à N_{co} composantes de base.

Le système formé par ces équations n'est pas linéaire, il faut donc faire appel à des méthodes itératives pour les résoudre. La méthode itérative la plus couramment utilisée dans les modèles géochimiques est la méthode de Newton-Raphson, utilisée dans CHESS.

Choix des composantes de base

Le choix des composantes formant la base est soumis à deux règles fondamentales intrinsèquement liées à la signification mathématique de cette méthode :

- chaque espèce chimique considérée dans le problème de spéciation doit pouvoir être exprimée sous forme de combinaison linéaire des composantes,
- aucune des composantes ne doit être une combinaison linéaire des autres.

A partir de ces deux règles, de nombreuses bases peuvent être retenues. Pour définir la base optimale, une autre considération doit être prise en compte : pour accélérer la convergence du calcul de spéciation et éviter toute instabilité numérique, il est important de choisir, en

priorité, les espèces dont la concentration est élevée. L'eau est systématiquement retenue comme composante de base. En outre, on retient, dans la base, les espèces dont l'activité est fixée (par exemple H^+ si le pH est connu et imposé, ou lorsqu'un gaz ou un minéral doit se trouver à l'équilibre avec la solution, auquel cas son activité est égale à 1). En effet, dès que l'activité d'une composante est imposée, le nombre d'inconnues du système est réduit de un et le calcul de spéciation est accéléré. Dans le cas des phénomènes d'oxydo-réduction, ou des réactions de surface, d'autres règles concernant les composantes de base peuvent être définies.

3.2 Principes et modélisation de l'écoulement et du transport

Le transport des contaminants en solution est indissociable de l'écoulement du fluide qui le véhicule. Le devenir des contaminants dans les sols et les aquifères est donc fonction des lois et des paramètres descriptifs de l'écoulement d'un fluide. La description des écoulements est toujours régie par la perméabilité et la loi de Darcy, mais revêt différentes formes selon que l'on étudie la zone non saturée ou la nappe. Dans ce chapitre, on rappellera donc les principales relations nécessaires à la modélisation des écoulements et du transport de polluant dans les zones non saturée et saturée. Puis le code de transport réactif HYTEC et le principe du couplage chimie-transport seront brièvement présentés.

3.2.1 Écoulement et transport en zone saturée

Équation de diffusivité

Dans un milieu poreux, le comportement d'un fluide est régi par deux lois, la loi de Darcy et la conservation de la masse.

La loi de Darcy, relie la vitesse de Darcy (ou de filtration), notée \vec{U} , au gradient de charge hydraulique, noté h (de Marsily, 1994) :

$$\vec{U} = -K \overrightarrow{\text{grad}}(h) \quad (3.1)$$

avec K , la perméabilité des hydrogéologues en m/s.

L'équation de continuité en milieu poreux, exprime que, dans un milieu fermé fixe, la variation de la masse de fluide contenu dans l'unité de temps est égale à la somme algébrique des flux massiques traversant la surface du volume considéré. C'est le principe fondamental de conservation de la matière de Lavoisier (de Marsily, 1994). L'équation se formule de la façon suivante :

$$\text{div}(\rho \vec{U}) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega) + \rho q = 0 \quad (3.2)$$

avec :

- ρ , la masse volumique du fluide,
- ω , la porosité du milieu,
- q , le terme source qui représente le débit volumique de fluide prélevé (ou apporté s'il est négatif).

En combinant les équations 3.1 et 3.2, et après plusieurs transformations, en supposant que le milieu est confiné, que l'eau stockée dans le volume élémentaire l'est par compression des grains solides et augmentation de la charge, et que la masse volumique du fluide est constante,

on obtient l'équation 3.3 qui est la forme la plus classique de la loi de conservation de la masse, dite **équation de diffusivité** :

$$-\operatorname{div}(\mathbf{K} \overrightarrow{\operatorname{grad}}(h)) + S_s \frac{\partial h}{\partial t} + q = 0 \quad (3.3)$$

avec S_s , le coefficient d'emmagasinement spécifique du milieu.

Équation de dispersion

Le transport d'éléments dissous en milieu poreux est sous la dépendance des mécanismes suivants :

la convection entraîne l'élément à la vitesse moyenne de l'eau. La masse de l'élément ainsi transporté peut s'écrire :

$$-\operatorname{div}(\overrightarrow{U}c) = \omega \frac{\partial c}{\partial t}$$

avec :

- c , la concentration du soluté,
- \overrightarrow{U} , la vitesse de Darcy (en m/s),

la diffusion moléculaire est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire qui est responsable du transfert de particules. Si le transport d'éléments dans un fluide au repos est seulement dû à la diffusion, dite diffusion de Fick, on obtient la loi de Fick :

$$\operatorname{div}(d_0 \overrightarrow{\operatorname{grad}}(c)) = \frac{\partial c}{\partial t}$$

avec d_0 , le coefficient de diffusion moléculaire caractéristique de l'élément considéré. Cependant, dans la modélisation du transport en milieu poreux on considère plutôt le coefficient de diffusion de pore d_p . Ce dernier est défini comme étant le coefficient de diffusion moléculaire corrigé par la tortuosité¹.

la dispersion cinématique qui, comme elle l'indique, disperse l'ensemble des éléments sous l'effet de l'hétérogénéité des vitesses microscopiques au sein du milieu poreux tandis que le terme convectif représente le déplacement moyen. Mathématiquement, on peut définir ce terme par un flux dispersif de manière analogue à la loi de Fick. Dans ce cas, d_0 est remplacé par D , le tenseur de dispersion dans les directions principales, D_L étant le coefficient de dispersion longitudinale (sens de l'écoulement) et D_T étant le coefficient de dispersion transversale (les deux directions orthogonales à la vitesse).

Dans les domaines des vitesses usuelles, on admet les relations suivantes, (de Marsily, 1994) :

$$D_L = \alpha_L \|\overrightarrow{U}\|$$

$$D_T = \alpha_T \|\overrightarrow{U}\|$$

avec :

- α_L et α_T , les coefficients de dispersion intrinsèques ou dispersivité.
- $\|\overrightarrow{U}\|$, le module de la vitesse de Darcy.

¹la tortuosité est fonction de la sinuosité des écoulements, le coefficient de tortuosité est le rapport entre la longueur réelle d'un trajet et le plus court chemin entre deux points.

Ces coefficients peuvent être estimés expérimentalement. α_L , en laboratoire sur des colonnes de sable, est de l'ordre de quelques centimètres et, sur le terrain, de l'ordre du mètre à la centaine de mètres. α_T est beaucoup plus petit entre 1/5 et 1/100 de α_L (de Marsily, 1994).

Une forme plus générale des coefficients de dispersion/diffusion, D , est également adoptée, elle prend en compte explicitement le coefficient de diffusion moléculaire de pores d_p .

$$D = \alpha \|\vec{U}\| + \omega d_p$$

En prenant en compte la convection, la diffusion et la dispersion, on peut modéliser le transport d'un soluté non conservatif par l'équation du transport ou équation de la dispersion :

$$\operatorname{div}(D \overrightarrow{\operatorname{grad}}(c) - \vec{U}c) = \omega \frac{\partial c}{\partial t} + Q \quad (3.4)$$

avec :

- $\vec{U}c$, le flux convectif,
- $D \overrightarrow{\operatorname{grad}}(c)$, le flux dispersif/diffusif,
- Q , le terme source.

Le terme source, Q , est positif en cas de disparition d'élément et négatif lors d'un apport d'élément, il est nul dans le cas du transport d'élément non réactif. Ce terme mathématique correspond, dans les milieux poreux, à différents mécanismes susceptibles de contrôler la migration des éléments. de Marsily (1994) cite des mécanismes d'origine : (i) physique telle que la filtration des éléments par les pores du milieu, (ii) radiologique responsable de la disparition d'éléments par décroissance radioactive ou de la production d'éléments par filiation et (iii) géochimique, largement étudiée, dont les mécanismes ont été présentés au début de ce chapitre (complexation, réaction d'oxydo-réduction, précipitation/dissolution, adsorption/désorption).

3.2.2 Écoulement et transport en zone non saturée

Les écoulements en zone non saturée diffèrent fortement des écoulements en zone saturée. Le comportement de l'eau en milieu poreux se complique du fait de l'existence d'une troisième phase, l'air.

Généralités

La teneur en eau est définie comme la fraction volumique de milieu poreux contenant de l'eau :

$$\theta = \frac{\text{volume d'eau}}{\text{volume de roche}}$$

En théorie, θ est compris entre 0 et la porosité totale. En pratique, elle est limitée par la saturation résiduelle θ_r et la saturation maximale θ_s . θ_r est la quantité d'eau retenue par le milieu poreux après désaturation de l'eau gravitaire et θ_s peut être inférieure à la porosité totale en raison d'une saturation incomplète due à la présence d'air résiduel.

La saturation, s , est définie comme la fraction mouillée de la porosité :

$$s = \frac{\text{volume d'eau}}{\text{volume de pore}} = \frac{\theta}{\omega}$$

On définit également la saturation effective :

$$s_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$$

Pour traduire l'existence de forces capillaires dans un milieu non saturé, on introduit la notion de pression capillaire, P_c . La pression capillaire est définie comme la différence entre la pression du fluide non mouillant (air) et celle du fluide mouillant (eau).

$$P_c = P_{air} - P_{eau}$$

La pression capillaire entre l'eau et l'air dans un sol est souvent exprimée sous la forme d'une hauteur d'eau équivalente \hat{h} . Si l'on considère comme nulle la pression de l'air et pour un milieu non saturé, on peut écrire :

$$\Psi = \frac{P_c}{\rho g} = -\frac{P_{eau}}{\rho g} = -\hat{h}$$

avec :

- $\frac{-P_{eau}}{\rho g}$ exprimé en cm,
- ρ , la masse volumique de l'eau.

On définit ainsi, la charge de pression ou potentiel matriciel², \hat{h} . Cette valeur est alors une grandeur négative. Le terme de *succion*, Ψ , égal à la valeur absolue de la charge est traditionnellement utilisé pour l'exprimer.

Le potentiel de succion pF est également utilisé, il permet d'exprimer la succion en log :

$$pF = \log(-\Psi) = \log\left(\frac{P_{eau}}{\rho g}\right)$$

Dans un sol, la pression et la teneur en eau dépendent l'une de l'autre et la relation entre ces deux valeurs est une caractéristique spécifique d'un sol. On peut ainsi établir des courbes de rétention qui représentent le lien entre l'état hydrique (teneur en eau) d'un sol initialement saturé et l'énergie qu'il a fallu lui appliquer pour extraire cette eau (Guymon, 1994). Cette relation est fonction de la texture et de la structure du sol. Comme illustré par la figure 3.1, les succions et les teneurs en eau sont plus élevées dans des sols à texture fine (argileux) (Duchaufour, 2001).

Des relations empiriques permettent de relier la pression d'un sol à la teneur en eau du milieu et à sa perméabilité. La relation $\hat{h}(\theta)$ ou $\Psi(\theta)$, appelée loi de rétention, peut être déterminée expérimentalement *in situ* ou en laboratoire. Des lois empiriques peuvent être ajustées sur les courbes de rétention obtenues à partir des données. Il existe de nombreux systèmes de lois parmi lesquels on peut citer les relations de van Genuchten, de Gardner, de Haverkamp, de Brooks et Corey... (Guymon, 1994; Calvet, 2003).

La relation proposée par van Genuchten, largement utilisée, est détaillée ci-dessous :

$$\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta} = \left(\frac{1}{1 + |\alpha \hat{h}|^n}\right)^m \quad \text{avec } \alpha, m \text{ et } n \text{ des paramètres empiriques}$$

- \hat{h} , la pression exprimée en hauteur d'eau,
- $m = 1 - \frac{1}{n}$ avec $n > 1$, selon l'hypothèse de Mualem.

²On rappelle que la charge hydraulique, h , est définie selon : $h = \hat{h} + z$, avec z orienté vers le haut.

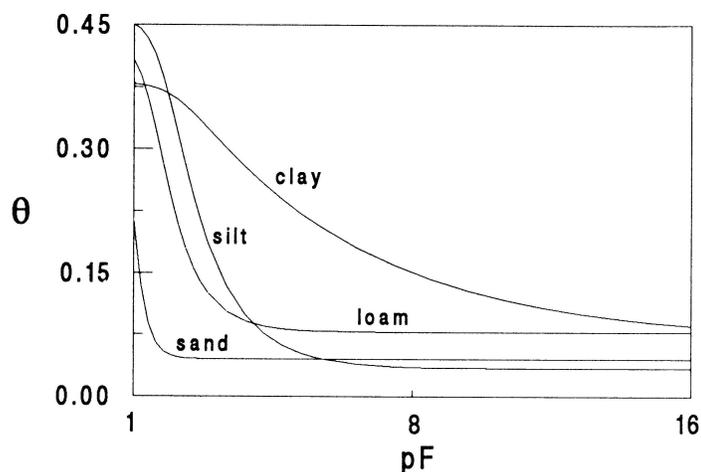


FIG. 3.1 – Courbes de rétention pour différents sols : teneur en eau θ en fonction du potentiel de succion pF d'après Guymon (1994).

Lorsque des mesures directes de pression, de teneur en eau et de conductivité hydraulique ne sont pas disponibles, une possibilité alternative consiste à utiliser des fonctions de pédotransfert ou FPT. Ces fonctions sont des équations empiriques basées sur des régressions qui lient la texture (teneur en argile, limon et sable) et parfois d'autres caractéristiques du sol (densité, matière organique) à des paramètres de l'équation de la courbe de rétention et de conductivité (Bastet et al., 1998).

Il existe diverses FPT généralement représentatives d'un type de sol ou d'une région. On peut citer celles de Vereecken et al. (1989) qui ont établi ces lois pour des sols belges. Les auteurs ont établi des relations statistiques entre les paramètres de la courbe de van Genuchten et les pourcentages de sable, limon et argile, la densité apparente et la matière organique mesurés sur une série d'échantillons de sols belges. Le "European Soil Bureau" a également publié des FPT pour les sols européens. Hodnett et Tomasella (2002) proposent des FPT pour des sols tropicaux dont les caractéristiques sont différentes des sols tempérés. Espino et al. (1995) ont comparé l'usage de méthode directe et indirecte pour l'estimation des propriétés hydrauliques d'un sol. Ils concluent que les FPT entraînent une surestimation des teneurs en eau mais permettent de prédire correctement les charges hydrauliques. Les auteurs rappellent différentes précautions à prendre lors de l'utilisation de FPT, notamment qu'elles sont applicables à des sols comparables à ceux utilisés pour leur établissement.

Des paramètres moyens de la loi de van Genuchten ont également été proposés (Tab. 3.3) pour chacune des 12 classes de sols définies par le Ministère de l'agriculture américain (USDA). Ces classes sont présentées dans le triangle texturale de la figure 3.2.

Tout comme la courbe de rétention en eau, la conductivité hydraulique, K , pour une zone non saturée en eau est une fonction non-linéaire de la teneur en eau ou de la pression de l'eau. Elle est plus faible, à saturation, pour les sols argileux et limoneux que pour les sols sableux. La décroissance de la conductivité avec la teneur en eau est plus rapide dans le cas des sols sableux en raison d'une moindre continuité des méso et micropores dans ces sols. Plusieurs relations, tant empiriques que physiques, existent pour modéliser cette courbe. On peut citer la relation

Soil texture	θ_r	θ_s	α	n
Sand	0,045	0,43	0,145	2,68
Sandy Loam	0,065	0,41	0,075	1,89
Loam	0,078	0,43	0,036	1,56
Silt	0,034	0,46	0,016	1,37
Silt Loam	0,067	0,45	0,02	1,41
Clay Loam	0,095	0,41	0,019	1,31
Silty Clay	0,07	0,36	0,005	1,09
Clay	0,068	0,38	0,008	1,09

TAB. 3.3 – Valeurs moyennes pour les paramètres de rétention de van Genuchten pour quelques textures définies par l’USDA, d’après Guymon (1994), α en cm^{-1} .

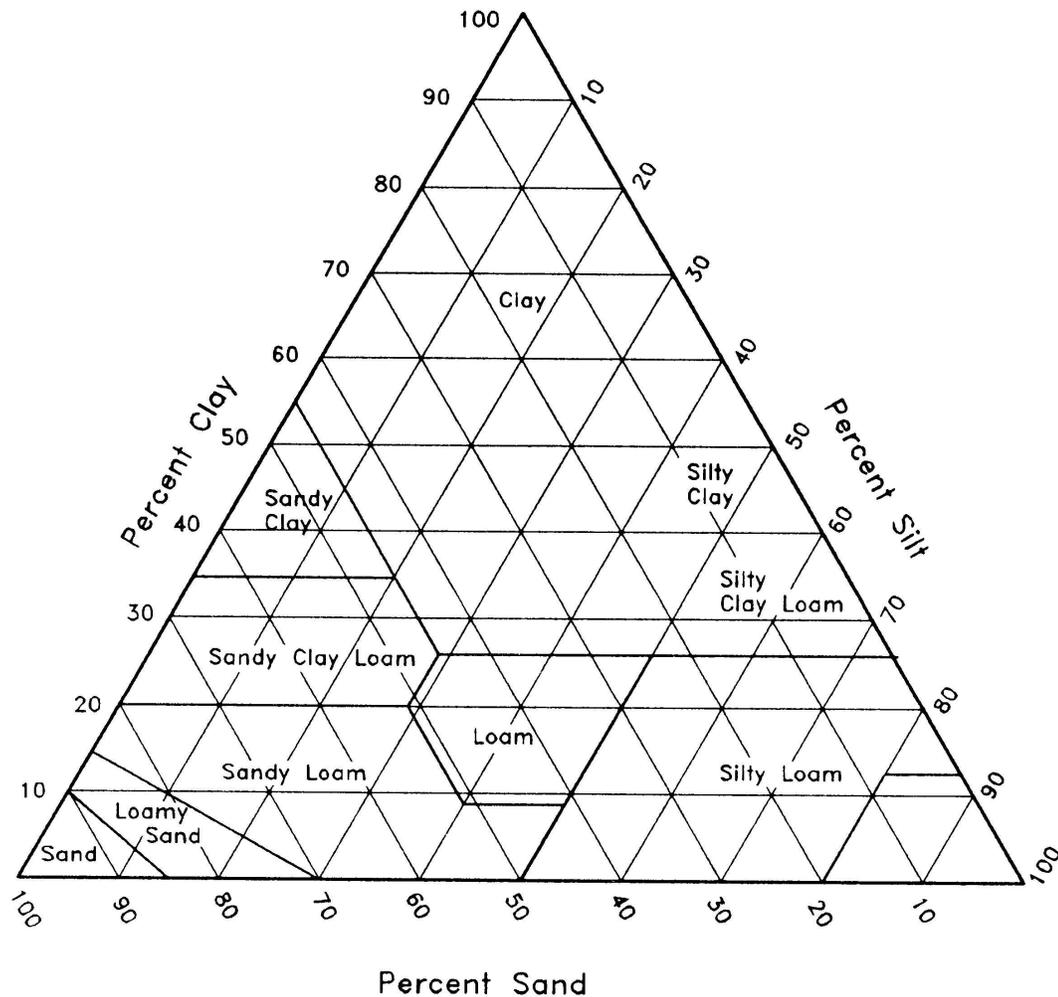


FIG. 3.2 – Triangle de classification texturale des sols proposé par l’USDA : avec clay ($< 0,002$ mm), silt (0,05 à 0,002 mm), sand (2 à 0,05 mm).

de Mualem (Calvet, 2003) :

$$K(\hat{h}) = K_s \frac{\{1 - |\alpha\hat{h}|^{(n-1)}(1 + |\alpha\hat{h}|^n)^{-m}\}^2}{(1 + |\alpha\hat{h}|^n)^{m/2}}$$

ou encore :

$$K(\theta) = K_s \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right) \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^{1/m} \right)^m \right]^2$$

avec K_s , la conductivité hydraulique en milieu saturée.

Équations de l'écoulement en milieu non saturé

En zone non saturée, les augmentations de charge ne sont plus emmagasinées par la compression de l'eau et du milieu poreux mais par une élévation de la surface libre et des remontées capillaires.

L'équation de Darcy en zone non saturée fait intervenir la loi de comportement de "Darcy" et l'équation de continuité. En prenant en compte la teneur en eau, ces deux équations s'écrivent de la manière suivante :

$$\vec{U} = -K(\theta) \overrightarrow{\text{grad}}(h) \quad (3.5)$$

$$\text{div}(\rho \vec{U}) + \frac{\partial \rho \theta}{\partial t} = 0 \quad (3.6)$$

En composant les deux lois précédentes (eq. 3.5 et 3.6) et sous l'hypothèse de ρ constant, on obtient immédiatement l'équation de l'écoulement transitoire en zone non saturée ou équation de Richards :

$$\text{div}(K(\theta) \overrightarrow{\text{grad}}(h)) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.7)$$

La résolution de cette équation nécessite de connaître $K(\theta)$ et $h(\theta)$. De plus, ces systèmes d'équations sont fortement non linéaires et contiennent deux variables dépendantes (h et θ) rendant la résolution délicate. Afin de simplifier ce système, il est possible de formuler la loi générale des écoulements en terme uniquement de charge de pression, \hat{h} , ou de teneur en eau, θ .

En terme de charge de pression, \hat{h} , il est possible d'écrire la loi générale des transferts d'eau ou équation de Richards sous la forme capacitive (eq. 3.8) en explicitant le terme $\text{div}(K \overrightarrow{\text{grad}}(z))$ on peut écrire l'équation sous la forme suivante :

$$c(\hat{h}) \frac{\partial \hat{h}}{\partial t} = \text{div}[K(\theta(\hat{h})) \overrightarrow{\text{grad}}(\hat{h})] + \frac{\partial K}{\partial z} \quad (3.8)$$

avec $c(\hat{h})$ la capacité capillaire :

$$c(\hat{h}) = \frac{d\theta}{d\hat{h}}$$

En terme de teneur en eau, θ , l'équation générale de transfert s'écrit sous la forme diffusive ou équation de Fokker-Plank :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div}(D(\theta) \overrightarrow{\text{grad}}(\theta)) + \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} \quad (3.9)$$

en introduisant $D(\theta)$ la diffusivité :

$$D(\theta) = \frac{K(\theta)}{c(\theta)} = K(\theta) \frac{d\hat{h}}{d\theta}$$

Chacune de ces formes présente des avantages et des inconvénients dans leur résolution. La formulation en terme de teneur en eau, pose des problèmes numériques dans les cas où θ est élevée. De plus, le passage des conditions non saturée à saturée est difficile. A l'inverse, la résolution de l'équation sous sa forme capacitive est difficile pour des milieux très désaturés pour lesquels h est élevée (Celia et al. 1990).

Grâce aux formulations empiriques donnant la variation de la conductivité hydraulique K en fonction de la teneur en eau $K(\theta)$, et celle de la capacité capillaire $\theta(\hat{h})$, il devient possible de résoudre les équations d'écoulement.

Équations du transport en zone non saturée

L'équation du transport en milieu saturé (eq. 3.4) s'exprime en fonction de la porosité. Selon le même schéma, l'équation du transport en condition non saturée est exprimée en fonction de la teneur en eau. Classiquement, l'équation du transport dans ces conditions s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \text{div}(D \overrightarrow{\text{grad}} c - c \overrightarrow{U}) \quad (3.10)$$

La vitesse de Darcy, \overrightarrow{U} , tient compte de la teneur en eau. Le coefficient de dispersion/diffusion D doit être exprimé en fonction de θ . Pour cela, il existe différentes approximations, dont la plus immédiate est le coefficient de diffusion de pore à saturation, d_p , pondéré par la teneur en eau, tandis que le coefficient de dispersion tient déjà compte de la teneur en eau *via* la vitesse de Darcy. Le terme de dispersion/diffusion prend donc la forme suivante en condition non saturée :

$$D(\theta) = \theta d_p + \alpha \|\overrightarrow{U}\|$$

Une fois les champs de vitesses connus, à l'aide de relations entre les paramètres de transport et la teneur en eau et des conditions aux limites, il devient possible de résoudre les équations du transport en milieu non saturé.

3.2.3 Le code de transport réactif HYTEC

Dans cette étude, les calculs de transport réactif ont été réalisés à l'aide du code de calcul HYTEC (version 3.3). Ce code couplé Écoulement-Transport-Chimie, en 1D et 2D, repose sur le couplage entre CHESS, et un code de transport. Différents outils de résolution des écoulements et du transport sont disponibles : R2D2 et METIS. R2D2 est un code en volumes finis écrit en C++ . METIS est un code en éléments finis écrit en Fortran. Dans cette étude, le module de transport choisi est R2D2 (Lagneau, 2003), ce code est brièvement décrit dans les paragraphes suivants. Le couplage est réalisé de manière séquentielle itérative, de sorte qu'il permet l'interface entre les différents codes. La présentation du code HYTEC est plus amplement détaillée par van der Lee et al. (2003).

Le transport : R2D2

Il permet la résolution des équations de l'écoulement (stationnaire ou transitoire) en zone saturée et non saturée et le transport en solution (advection/dispersion, diffusion). Ce module est un code d'écoulement et de transport en volumes finis, en une ou deux dimensions, avec possibilité d'intégrer une symétrie de révolution (2D radial).

Le schéma de discrétisation en volumes finis, utilisé dans R2D2, consiste à intégrer les équations sur un volume, la solution étant approchée par la valeur moyenne en chaque volume. Ce schéma a l'avantage de faire superposer exactement les lieux sur lesquels sont définis les concentrations des différentes espèces et la teneur en eau. Les schémas en éléments finis, ne permettent pas cette superposition et génèrent des problèmes d'interpolation entre les noeuds. Le schéma en volumes finis présente cependant des inconvénients, les domaines irréguliers sont difficile à mailler et les anisotropies du milieu sont difficiles à prendre en compte (Lagneau, 2003). Il est basé sur la discrétisation du domaine en polygone de Thiessen (maillage de Voronoï), qui permet de simuler des géométries complexes et d'affiner le maillage avec une grande diversité de conditions aux limites.

Deux types de conditions aux limites peuvent être imposées : des conditions de type Dirichlet, de charge imposée sur un élément et des conditions de type Neuman, de flux imposé sur la frontière d'un élément.

Le couplage

On distingue généralement deux approches pour le couplage chimie-transport : l'approche globale (ou directe) et l'approche par séparation d'opérateurs. La première résout, simultanément, les équations aux dérivées partielles du transport et les équations algébriques non linéaires de la chimie. La seconde résout ces deux types d'équations séparément. Dans l'approche globale, la nature des équations de transport dépend de la chimie et les calculs deviennent rapidement complexes, coûteux en place mémoire et en temps de calcul. L'approche par séparateur d'opérateurs est davantage utilisée, car elle permet de traiter, au mieux, deux types d'équations de natures différentes (Rouy, 2004).

Selon la méthode des composantes de base décrite précédemment (3.1.4), le transport d'espèces réactives constituant un système géochimique peut être réduit au transport de composantes de base, ces dernières étant suffisantes pour connaître l'ensemble du système à partir des calculs de spéciation.

L'équation du transport peut s'écrire de la façon suivante :

$$\omega \frac{\partial(T_j)}{\partial t} = L(\tilde{T}_j) = \text{div}(\mathbf{D} \overrightarrow{\text{grad}}(\tilde{T}_j) - \vec{U} \tilde{T}_j)$$

avec :

- L , l'opérateur de transport,
- T_j , la concentration totale d'un élément,
- \tilde{T}_j , la somme des fractions mobiles de l'élément.

et : $T_j = \tilde{T}_j + \bar{T}_j$ où \bar{T}_j est la somme des fractions immobiles de l'élément.

$$\omega \frac{\partial(\tilde{T}_j)}{\partial t} = L(\tilde{T}_j) - \omega \frac{\partial(\bar{T}_j)}{\partial t}$$

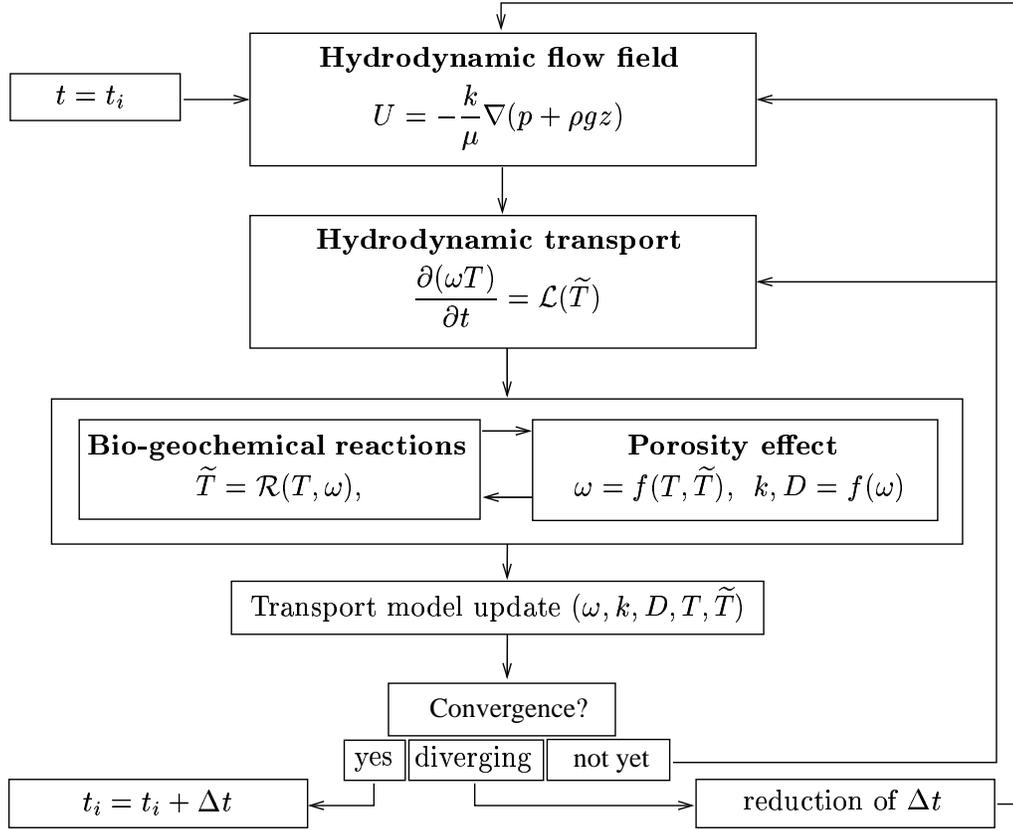


FIG. 3.3 – Diagramme des actions consécutives durant un pas de temps implémentée par HYTEC : avec T les concentrations totales, \tilde{T} la fraction mobile, L l'opérateur de transport (hydrologie) et R l'opérateur de réaction (géochimie) d'après van der Lee et al. (2003).

On distingue l'équation du transport pour \tilde{T}_j : $\omega \frac{\partial(\tilde{T}_j)}{\partial t} = L(\tilde{T}_j)$ et un terme source : $\omega \frac{\partial(\bar{T}_j)}{\partial t}$

Le second système d'équation, symbolisé par l'opérateur R , intègre la globalité des processus géochimiques, il est calculé par le code CHESS et fournit les estimations précises des concentrations mobiles et immobiles pour tous les éléments :

$$\tilde{T}_j = R(T_j)$$

L'approche utilisée par HYTEC est la méthode par séparation d'opérateurs. Les deux types d'équation sont résolus successivement. Ils sont ensuite couplés, à chaque pas de temps et à chaque itération, par un terme source lié à la chimie et introduit dans les équations de transport, selon un schéma itératif. L'approche est résumée par la figure 3.3. On note qu'à l'équilibre thermodynamique, l'approche par séparateur d'opérateurs permet deux variantes : un schéma de couplage non itératif et un schéma de couplage itératif. Dans le premier cas, à chaque pas de temps, le transport et la chimie sont effectués successivement. Le second cas est celui appliqué dans HYTEC, la résolution se fait successivement de façon itérative jusqu'à convergence des deux équations.

4 Méthodes de caractérisation et d'analyse des échantillons solides et liquides

L'ensemble des méthodes présentées dans ce chapitre a été utilisé pour la caractérisation des échantillons solides considérés dans les parties II et III. Les méthodes d'analyse des échantillons liquides y sont également décrites.

4.1 Caractérisation des échantillons solides

Les sédiments étudiés ont fait l'objet d'une caractérisation des propriétés générales, telles que le pH, la granulométrie ou encore le dosage des éléments totaux. Une caractérisation de la distribution des contaminants a été également effectuée par voie physique, *i.e.* des observations en microscopie électronique à balayage et à transmission ainsi que par voie chimique à l'aide d'extractions sélectives. Pour les extractions sélectives simple, une étude préliminaire a été menée afin de déterminer un réactif adapté aux sédiments considérés dans cette étude.

4.1.1 Mesures des propriétés générales

Mesure du pH

Le protocole adopté pour la mesure du pH est celui de la norme NF ISO 10390 (AFNOR) relative à la détermination du pH dans les sols. 5 g de sédiment sont mis en contact avec 25 mL d'eau déminéralisée. La suspension est agitée pendant 5 minutes et laissée au repos pendant au moins 2 heures. Le pH est alors mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée (Ag/AgCl) dans le surnageant.

Granulométrie

La granulométrie des échantillons étudiés a été réalisée selon la norme NF X 31-107 (AFNOR) par le laboratoire de l'INRA d'Arras. Cette méthode, dite à la pipette, est basée sur la loi de Stokes. Elle consiste à traiter au préalable le matériel afin d'obtenir une bonne dispersion des particules. Afin de désagréger les agrégats constitués par le complexe argilo-humique, la matière organique est détruite par l'eau oxygénée. Ensuite, une longue agitation dans l'eau, en présence d'un dispersant, l'héxamétaphosphate de sodium, suffit. Selon la loi de Stokes, à chaque temps t , à une profondeur p , les particules de grosseur x sont toutes passées (Baize, 2000). On prélève donc une aliquote de la suspension à ce moment et à cette profondeur à l'aide d'une pipette. Après évaporation, on détermine le poids de particules inférieures au seuil de grosseur x . On détermine ainsi les fractions $< 20 \mu\text{m}$ et $< 2 \mu\text{m}$. Pour les fractions plus grossière, on opère par tamisages.

Carbone organique et inorganique

Le carbone total (CT) et le carbone inorganique (CI) ont été déterminés à l'aide d'un COT-mètre (Shimazu TOC 5000A avec un module SSM 5000A). Le carbone organique total est obtenu par différence entre le CT et le CI. La méthode est basée sur l'oxydation du carbone total présent en dioxyde de carbone. Cette oxydation se fait au cours de la combustion de

l'échantillon de sédiment broyé. La combustion se fait à 900 °C , pour le carbone total, en présence d'un catalyseur d'oxydation mixte à base de cobalt et d'alumine et à 200 °C , pour le carbone inorganique, après décarbonatation à l'acide phosphorique. Le CO₂ entraîné par de l'oxygène pur, est ensuite refroidi, passe à travers un piège halogène avant d'être analysé dans une cellule de détection à infra-rouge non dispersive. La cellule génère un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone dans l'échantillon. La relation entre la surface du pic et la concentration en carbone est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie au préalable. Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbone. Les limites de détection pour le CT et le CI sont d'environ 0,1%.

Dosage des éléments totaux

Une étape de dissolution est nécessaire afin de doser les éléments présents dans le matériel étudié. Le protocole suivi consiste en une attaque à l'eau régale assistée par micro-ondes. Cette méthode est largement employée en Europe et a été retenue par le Bureau Communautaire des Références (BCR). Il s'agit de mettre 0,5 g de sédiment broyé (< 100 μm) en contact avec 3 mL d'HNO₃ et 9 mL d'HCl dans des bombes en Téflon hermétiques placées dans un four micro-ondes (CEM-MARS). Les échantillons sont ensuite filtrés sur cellulose Whatman 2V (8 μm). Les filtrats sont ensuite analysés par ICP-AES.

Cette méthode n'est pas une attaque totale, car cette digestion acide n'attaque pas les silicates, contrairement à l'acide fluorhydrique. En environnement, c'est une méthode classique, dans les systèmes étudiés, la plupart des polluants mobilisables ne sont pas associés aux silicates qui sont des minéraux très stables. Pour cela, ainsi qu'en raison d'un emploi plus facile de l'eau régale, les attaques totales réalisées à l'acide fluorhydrique sont de moins en moins employées en sciences de l'environnement.

CEC

La capacité d'échange cationique d'un sol ou d'un sédiment est la quantité totale de cation que celui-ci peut retenir sur son complexe adsorbant (Baize, 2000). La CEC est traditionnellement exprimée en milliéquivalent pour 100g (méq/100g) qui correspond à 1 cmol⁺/kg.

La méthode utilisée consiste en un échange au chlorure de cobaltihexammine. Cette méthode permet de doser la CEC effective, c'est-à-dire au pH du sol. Il s'agit d'un échange entre les cations retenus par l'échantillon et les ions cobaltihexammine d'une solution aqueuse. La CEC est ensuite déterminée par la mesure de la concentration dans le filtrat des ions de cobaltihexammine libres. Cette méthode a été complétée par un dosage des différents ions échangeables sur le même filtrat (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, H⁺).

4.1.2 Caractérisation par voie physique

La caractérisation du sédiment a été entreprise par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un système d'analyse à dispersion d'énergie de type EDS. Cette méthode permet l'acquisition d'images à très fort grossissement et une détection de l'ordre du ppm pour la plupart des éléments. Les phases majeures cristallisées ont été identifiées par diffraction des rayons X. Enfin, la caractérisation des colloïdes a pu être appréhendée par microscopie électronique à transmission (MET).

Principe de la diffraction des rayons X

Tout corps cristallisé, présent en quantité suffisante, peut être détecté par diffraction des rayons X car ses atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Un faisceau de rayon X est diffracté sur un réseau de plans cristallins, selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

avec :

- λ : longueur d'onde de la source (en nm)
- d : espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å)
- θ : angle entre le faisceau incident et le réseau plan (en °)

Ainsi, pour une source émettrice de rayons X de longueur d'onde donnée (λ), le balayage selon un angle d'incidence θ d'un échantillon, permet d'accéder à la connaissance de tous les espaces réticulaires (d) de cet échantillon. La position, l'intensité et la forme des pics de diffraction sont caractéristiques de la nature et de la structure des minéraux qui le composent. Il est alors possible de caractériser un échantillon, par comparaison avec des minéraux de structure connue. Cette technique est notamment employée pour l'identification des minéraux argileux. La limite de cette technique est qu'elle fournit une vue globale et moyennée de la structure d'un échantillon. Ainsi, elle ne permet d'identifier que les minéraux cristallisés et les phases majoritaires. Or les teneurs en métaux dans les sols et les sédiments atteignent rarement des niveaux suffisants pour l'identification des phases porteuses par DRX. Par ailleurs, la diffraction des rayons X manque de sensibilité pour les phases mal cristallisées (oxy-hydroxydes par exemple) qui sont souvent les phases les plus réactives vis-à-vis des contaminants et fort abondantes dans les systèmes de surface. Ceci constitue donc un handicap majeur dans les cas d'études de milieux naturels. Cependant, la DRX fournit dans la plupart des cas des informations sur la nature de l'encaissant, informations indispensables pour juger des propriétés physico-chimiques du milieu (pH, Eh, CEC ...) (Isaure, 2001).

Les analyses ont été réalisées sur un équipement X'PERT PRO Panalytical au CIG de l'Ecole des Mines de Paris. Pour les analyses de roche totale, les échantillons analysés sont finement broyés à la main au mortier d'agate. La fraction argileuse a été séparée par sédimentométrie d'une suspension diluée.

Principe de la microscope électronique à balayage - MEB

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus pour des conditions idéales) de l'échantillon, mettant en évidence des détails impossibles à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites. La préparation de l'échantillon consiste essentiellement à rendre celui-ci conducteur, en employant une matrice à base de carbone ou d'or.

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électro-magnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacé ligne par ligne, de façon à balayer une surface rectangulaire.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placé à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par des diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électro-magnétiques.

Le faisceau électronique pénètre ponctuellement dans l'échantillon et y diffuse dans un volume qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents, donc de la tension d'accélération du microscope. Le volume d'interaction varie entre $0.01 \mu\text{m}^3$ et $100 \mu\text{m}^3$ selon les conditions.

L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence :

- électrons secondaires : un électron incident éjecte un électron d'un atome de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et seuls ceux émis près de la surface de l'échantillon ressortent du solide. De ce fait, ils rendent bien compte de la topographie de l'échantillon. Les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur qui absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons, associé à un photo-multiplicateur qui convertit ensuite les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.
- électrons rétrodiffusés : l'électron incident qui passe au voisinage d'un noyau atomique subit une très forte attraction. L'électron rétrodiffusé est réémis avec une énergie identique (choc élastique) ou légèrement inférieure à l'énergie initiale et avec un angle voisin de 180° de son angle d'incidence. Le rendement d'émission des électrons rétrodiffusés augmente en fonction des numéros atomiques croissants. Il existe différents types de détecteurs d'électrons rétrodiffusés, détecteurs à scintillateur, à microcanaux, des semi-conducteurs à diode. Celui utilisé dans cette étude est un détecteur à scintillateur de type Robinson.
- rayons X : lorsque un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons X. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies X, dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon X dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons X est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés.

Principe de la micro-analyse EDS

La détection des rayons X se fait en fonction des longueurs d'onde (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, WDS) ou en fonction de l'énergie (spectrométrie à dispersion, EDS) des rayons X. Le détecteur utilisé dans cette étude est de type EDS, c'est un semi-conducteur (cristal de silicium dopé au lithium). Il devient possible d'analyser de façon ponctuelle (surface de quelques microns) et non destructive toute phase minérale, grâce à la présence d'une microsonde couplée au microscope électronique. Ce dispositif permet la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement, selon qu'il s'agit d'analyse d'éléments légers, moyens, ou lourds, par ex. 1% pour le bore, 0,1% pour le carbone et 0,01% pour l'uranium. La surface de l'échantillon concernée est de quelques μm^2 et l'on peut effectuer des balayages pour chaque μm . On peut également, entre autres, établir des cartes de distribution de chaque élément qui seront caractéristiques des différents matériaux. Des variations de composition extrêmement

fines (exsolution, défaut cristallins) peuvent alors être mises en évidence. Cependant, un certain nombre de paramètres ne peuvent être observés, comme les degrés d'oxydation, les isotopes ainsi que les éléments légers dont le numéro atomique est inférieur à celui du carbone. En outre, les électrons ont un très faible pouvoir de pénétration, ce qui n'autorise que des analyses des surfaces minérales.

Les analyses en MEB-EDS ont été réalisées à l'IRSN de Fontenay-aux-roses sur un MEB HITACHI S-3500 N utilisé sous vide total, sous une tension d'accélération de 15 kV et à des grossissements jusqu'à 6000 fois. Le système EDS couplé au MEB est un système ISIS-Oxford. Les observations des échantillons ont été réalisées principalement en mode électrons secondaires et rétrodiffusés.

Principe de la microscopie électronique en transmission - MET

Cette méthode est adaptée à l'étude des colloïdes. Avec le microscope électronique à transmission, les électrons passent au travers de la préparation étudiée ; on regarde un échantillon très mince "en transparence" en l'éclairant par un faisceau d'électrons. Après avoir traversé l'échantillon, les électrons frappent un écran fluorescent, ou une caméra numérique, et donnent une image. Le faisceau d'électron a une longueur d'onde extrêmement petite ($<0,03 \text{ \AA}$) et donc un très grand pouvoir de résolution, mais également une très forte interaction avec les atomes rencontrés. Ainsi, les préparations doivent être extrêmement minces (quelques \AA).

L'image obtenue ne provient pas seulement d'un contraste d'absorption. Les électrons en mouvement se comportent comme une onde (physique quantique), ils sont donc diffractés par les cristaux. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (des électro-aimants) qui dévient les électrons. Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. On se place dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image, afin d'obtenir la figure de diffraction. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...). C'est en réalisant ces clichés de diffraction qu'il est possible d'évaluer le degré de cristallinité des phases observées.

Les observations au MET ont été réalisées à l'INRA de Versaille-Grignon sur un microscope électronique à transmission (Philips 420) couplé à un spectroscope à dispersion d'énergie (EDS Link).

Préparation des grilles d'observation

Les observations ont été réalisées après dépôt des colloïdes sur des grilles de MET d'après la méthodologie décrite par Citeau et al. (2001). La solution collectée a été ultracentrifugée (200 minutes à $200\,000g$, à 4°C). Au fond des tubes de centrifugation ont été disposées des grilles destinées à l'analyse au MET, sur lesquelles, les colloïdes se sont déposés lors de la centrifugation. Les éléments en solution ont été dosés sur une aliquote non centrifugé et dans le surnageant prélevé après centrifugation. Compte-tenu des paramètres de la centrifugation, on peut considérer que le seuil de coupure est de 30 nm pour des particules organiques de densité égale à 1,1, tandis qu'il est de l'ordre de 138 nm pour des particules minérales de densité égale à 3.

4.1.3 Extractions sélectives

L'affinité des métaux pour les constituants du sol et des sédiments dépend de leur configuration électronique et des conditions physico-chimiques du milieu. Les techniques actuelles ne permettent pas une caractérisation fine de cette répartition en raison de la complexité des mécanismes mis en jeu. Ces derniers étant généralement définis sur des matériaux modèles. L'approche la plus utilisée pour caractériser cette répartition consiste à réaliser des attaques d'échantillon de sol par un réactif chimique adapté. Cette méthode, appelée extraction chimique sélective, détermine la spéciation des métaux dans les différents compartiments du sol. Les observations obtenues peuvent être complétées par des méthodes de spéciation physiques (DRX, microsonde électronique, MEB) (Thiry et van Oort, 1999).

Le terme de *spéciation* est largement employé en pédologie, mais compte-tenu de la signification différente en chimie, où la spéciation fait référence à la forme chimique d'un élément, il a été choisi d'employer le terme de fractionnement, comme préconisé par Templeton et al. (2000), pour caractériser la répartition des éléments dans le matériel étudié.

Extractions sélectives séquentielles

La répartition des métaux entre les différentes phases porteuses (carbonates, oxy-hydroxydes, matières organiques et sulfures) présentes dans le sédiment étudié a été déterminée par extraction séquentielle. Cette méthode consiste à appliquer successivement, sur une même partie aliquote de l'échantillon étudié, une succession de réactifs chimiques d'agressivité croissante. Les fractions chimiques obtenues ne sont pas définies minéralogiquement, mais par le mode opératoire utilisé (Beckett, 1989). Ces fractions peuvent cependant se rattacher le plus souvent à des grandes classes de constituants du sol, pour lesquelles ces extractants ont été sélectionnés (Cornu et Clozel, 2000). La multiplicité des réactifs, qui définissent chacun une fraction, traduit la difficulté à définir un protocole unique et polyvalent pour tous les types de sols et de sédiments, et pour tous les cations. Cette diversité de protocoles rend difficile l'intercomparaison entre les études existantes (Cornu et Clozel, 2000). De plus, un manque de spécificité des réactifs a été souligné : un extractant peut solubiliser, en même temps, les cations liés à différents compartiments et des problèmes de ré-adsorption des cations métalliques en cours d'extraction ont été mentionnés (Blanchard, 2000; Dumat et al., 2001; Cornu et Clozel, 2000; Gommy, 1997). Le protocole de Tessier et al. (1979) est le plus utilisé. Il distingue cinq compartiments : échangeable, lié aux carbonates, lié à la matière organique, lié aux oxydes de fer et de manganèse et résiduel.

Compte tenu de la multitude de protocoles élaborés à l'heure actuelle, il a été choisi d'utiliser le protocole d'extraction séquentielle préconisé par le Bureau Communautaire des Références (BCR) (Quevauviller et al., 1997) qui a fait l'objet de nombreuses études afin de le normaliser. Ce protocole simplifié, par rapport à celui de Tessier, considère les trois fractions présentées ci-dessous.

La fraction échangeable et acido-soluble : le protocole du BCR regroupe les fractions échangeable et acido-soluble en une seule fraction. Cette extraction se fait à l'acide acétique (CH_3COOH) qui permet de dissoudre les carbonates mais qui peut également attaquer partiellement les silicates et certains oxydes (Ure, 1996).

La fraction réductible : l'utilisation de l'hydroxylamine à pH acide permet de réduire les oxydes de manganèse et les oxyhydroxydes de fer amorphe. Le pH acide (voisin de 2) permet de

renforcer l'action réductrice de l'hydroxylamine et limite également les phénomènes de réadsorption. Cependant, un pH acide peut entraîner l'attaque acide des aluminosilicates (argiles) (Robbins (1984) dans Gommy (1997)).

La fraction oxydable : le peroxyde d'hydrogène à pH acide est employé en troisième étape. Cette extraction est basée sur une réaction d'oxydo-réduction qui permet la libération des métaux associés aux composés oxydables du sol (matières organiques et sulfures), c'est le protocole le plus employé pour extraire cette fraction. L'eau oxygénée détruit en partie la matière organique et les sulfures par oxydation et libère les métaux qui leur sont associés. Cependant elle n'altère pas les argiles, ni les aluminosilicates et les oxydes hydratés (Gommy, 1997). Même si l'attaque de la matière organique n'est pas totale, les liaisons retenant les métaux sont détruites. Le pH est acide afin d'éviter toute précipitation d'hydroxydes métalliques. Cependant, de l'oxalate peut se former en solution, comme sous produit de l'oxydation du peroxyde, et attaquer des oxydes de fer et de manganèse et dissoudre des métaux associés aux argiles (Ure, 1996). De par son potentiel d'oxydo-réduction, l'eau oxygénée peut attaquer les oxydes, notamment ceux de manganèse. Ces propriétés expliquent pourquoi cette attaque est employée en troisième position, après dissolution des oxydes de manganèse. Par ailleurs, au cours de cette étape du fer et du manganèse solubilisés par le peroxyde peuvent reprécipiter sous forme d'oxydes et réadsorber des métaux tels le cuivre ou le plomb (Singh et al., 1996). Après l'attaque au peroxyde d'hydrogène, la fraction mobilisée est reprise à l'acétate d'ammonium dont l'effet tampon permet d'éviter la diminution du pH, les compétitions avec les ions H^+ et l'hydrolyse des argiles (Gommy, 1997).

La fraction résiduelle : en fin d'extraction, le sédiment est attaqué à l'eau régale afin de doser la fraction des métaux non mobilisés, essentiellement ceux inclus dans le réseau cristallin de certains silicates, mais aussi les oxydes bien cristallisés. Les métaux, associés à cette fraction, ne sont mobilisables qu'après destruction ou dissolution de la matrice, ce qui n'a pas lieu dans les conditions tempérées même à long terme.

Extractions simples et choix de la solution saline

Les extractions simples ou uniques, permettent de différencier un compartiment labile ou "disponible", d'un compartiment peu mobile (Cornu et Clozel, 2000). Selon le réactif utilisé, elles permettent d'estimer les fractions solubles (eau déminéralisée), mobiles (solution saline) et "mobilisables" (agent complexant fort comme EDTA ou DTPA) (Quevauviller et al., 1997).

Le protocole d'extraction séquentielle du BCR, ne permet pas de distinguer, parmi les éléments associés à la fraction acido-soluble, ceux qui sont en position échangeable ou soluble, de ceux associés aux carbonates. Ce protocole a donc été complété par un protocole d'extraction simple afin de quantifier les fractions échangeables et hydrosolubles, c'est-à-dire la fraction "facilement mobilisable". Le BCR propose un protocole basé sur une extraction au $CaCl_2$ (Quevauviller, 1998). Cependant, Cl^- est connu pour son caractère complexant, notamment vis-à-vis du cadmium (Gommy, 1997). Ainsi, une extraction avec $Ca(NO_3)_2$ semble mieux adaptée compte tenu des teneurs en cadmium dans le matériel retenu. Le BCR propose également un protocole d'extraction avec une solution de $NaNO_3$ (Quevauviller, 1998). Cependant, il s'agit d'un ion monovalent, qui a un pouvoir d'échange moindre que les ions divalents et qui est moins fréquent dans les eaux de percolation au sein des sédiments. Il est donc moins représentatif des conditions naturelles.

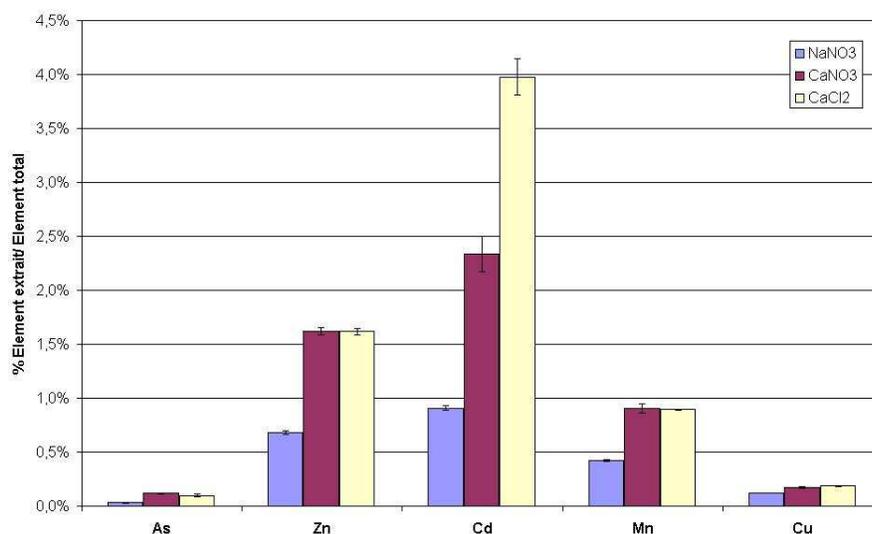


FIG. 4.1 – Extractions simples avec NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 sur le sédiment de Lallaing (% métal extrait/teneur en métal)

Afin de mettre en évidence le caractère complexant de Cl^- , des extractions avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et CaCl_2 ont été réalisées en respectant les caractéristiques du protocole du BCR (Tab. 4.1). Pour comparer l'influence de la charge du cation échangeur, des extractions avec NaNO_3 ont également été réalisées selon un second protocole du BCR. Les protocoles suivis sont présentés tableau 4.1.

Les résultats, présentés dans la figure 4.1, sont exprimés en pourcentage de métal extrait par rapport à la teneur totale en métal dans la phase solide. Les essais ont été réalisés en triplicats. La barre d'erreur correspond à l'écart type entre les triplicats. Comme attendu, le zinc, le cadmium, le manganèse et dans une moindre mesure le cuivre sont plus remobilisés par le calcium que par le sodium. Ainsi, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et CaCl_2 ont un pouvoir d'échange supérieur à NaNO_3 du fait de la divalence du calcium vis-à-vis du sodium qui est un ion monovalent. Concernant un éventuel rôle des chlorures sur la mise en solution du cadmium les résultats confirment qu'en présence de Cl^- , en fortes concentrations, la complexation du cadmium en solution est non négligeable. En effet, près de 4% du cadmium sont extraits par la solution de CaCl_2 tandis que seuls 2,3% sont remobilisés par la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Par contre, les pourcentages de zinc, de manganèse et de cuivre extraits par ces deux sels sont comparables.

Réactifs	molarité	heures	rapport L/S	prise d'essai (g)	agitation (rpm)	Références
CaCl_2	0,01 M	3	10	10	30	BCR
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,01 M	3	10	10	30	BCR modifié
NaNO_3	0,1 M	2	2,5	40	120	BCR

TAB. 4.1 – Protocoles suivis pour le choix du réactif d'après Quevauviller (1998).

La présence de chlorures modifie les équilibres du cadmium en solution. Ceci a pour conséquence la surestimation de la fraction du cadmium échangeable. Par conséquent, afin d'éviter tout biais entraîné par le caractère complexant de Cl^- , CaCl_2 n'a pas été retenu dans la suite de cette étude. Le système étudié étant carbonaté et les solutions riches en calcium, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a été retenu comme réactif.

4.2 Analyses des échantillons liquides

4.2.1 Paramètres physico-chimiques

En laboratoire, au cours des expérimentations, le suivi du pH, du Eh, de la conductivité et de la température a été réalisé à l'aide d'un conductimètre multi-paramètres CONSORT C832 équipé d'une cellule ABS conductivité/température, d'une électrode pH Bioblock Scientific 84900 et d'une électrode rédox Bioblock Scientific 14401. Les mesures ont été effectuées sur une fraction du lixiviat non filtré.

Les mesures du potentiel d'oxydo-réduction ont été réalisées sous atmosphère contrôlée dans un premier temps. Dans le cas des batches, l'influence de l'atmosphère n'a pas été constatée lors de la mesure, certainement en raison d'un faible potentiel réducteur des lixiviats. Le suivi des paramètres physico-chimiques s'est donc déroulé, par la suite, hors boîte à gants. Dans le cas des colonnes de lixiviation, le dispositif ne permet de recueillir les lixiviats qu'à l'air libre, ce qui modifie le potentiel d'oxydo-réduction ainsi que les équilibres gazeux avec l'atmosphère au moment de la récupération des eaux. Les valeurs de Eh obtenues seront donc à prendre avec précaution.

Au niveau du suivi des eaux de la nappe de la craie et des eaux du site de dépôt, les paramètres (pH, Eh, Conductivité, Température) sont mesurés *in situ* à l'aide d'une sonde multi-paramètres Aqualyse Memodat 4.

4.2.2 Dosage des éléments en solution

Dans cette étude, la fraction dissoute a été classiquement définie comme étant inférieure à $0,45 \mu\text{m}$, cette valeur seuil n'a cependant pas de réalité physique. Les éléments dissous ont été dosés après filtration sur des filtres seringue à $0,45 \mu\text{m}$ en PVDF pour les lixiviats obtenus en laboratoire et après filtration sur des filtres en acétate de cellulose pour les eaux prélevées *in situ*. Après conditionnement, les solutions sont conservées à 4°C avant analyses.

Carbone organique et carbone inorganique dissous

Les échantillons sont analysés dans les 3 jours qui suivent l'échantillonnage. Avant conditionnement, les eaux sont empoissonnées à l'azoture de sodium pour éviter tout développement biologique après échantillonnage. Le carbone total et le carbone organique en solution ont été déterminés à l'aide d'un COTmètre (Shimazu-TOC 5000). Le principe est identique à celui des échantillons solides : il s'agit de transformer le carbone en solution en dioxyde de carbone. Pour l'analyse du carbone organique dissous, l'échantillon est tout d'abord acidifié afin d'oxyder le carbone inorganique. L'échantillon acidifié est mis à buller par l'appareil avec de l'oxygène ultra pur afin d'éliminer toutes les composantes du carbone inorganique, puis il est introduit dans un tube à combustion, où il est chauffé à 680°C afin de transformer le carbone présent en dioxyde

de carbone. Le CO_2 ainsi formé est entraîné par de l'oxygène pur et dosé à l'aide d'une cellule infra-rouge. Le carbone total est dosé sur un échantillon non acidifié afin de préserver le carbone inorganique. Les résultats sont exprimés en mg/L de carbone, le seuil de quantification est de 0,6 mg/L. Le carbone inorganique est obtenu par différence entre le carbone total et le carbone organique. Le dosage du carbone inorganique par cette méthode a été validé en le comparant à l'alcalinité, mesurée par titrimétrie.

Anions

La chromatographie ionique (ASC-DIONEX) est utilisée afin de doser les anions (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-}) en solution. Cette technique permet de séparer par chromatographie les espèces organiques de petites tailles et les espèces inorganiques, anions et cations, sous forme ionique en utilisant une phase mobile. La phase mobile est une solution aqueuse contenant des électrolytes et la phase stationnaire est une phase solide qui joue le rôle d'échangeur d'ions. En sortie de colonne chromatographique, les espèces séparées lors de la migration sont dosées à l'aide d'un détecteur conductimétrique. Les analyses sont réalisées dans les trois jours qui suivent l'échantillonnage.

Métaux, éléments majeurs et arsenic

Les éléments majeurs (Ca, Na, K, Si, P, Mg) et les éléments traces (Zn, Cd, Ni, Mn, Cu, Fe, Al, As) ont été analysés avec un plasma à couplage inductif (ICP) à détection optique (spectromètre d'émission atomique) sur un appareil Jobin-Yvon 138 (ICP-AES). L'aliquote destinée à ces dosages est acidifiée à 2% avec de l'acide nitrique lors du conditionnement avant analyse. La gamme d'étalonnage est également préparée dans 2% de HNO_3 et comporte pour chaque méthode 4 étalons.

Les plasmas de gaz rares, induits par hautes fréquences, sont largement utilisés pour l'analyse élémentaire et en particulier pour les métaux. Cette méthode a beaucoup d'avantages. La température élevée de la décharge (5 000 K) permet une bonne efficacité d'émission. L'argon, qui est un gaz rare inerte, permet de déterminer 70 éléments de la classification périodique. Les analyses multi-élémentaires sont ainsi possibles, augmentant la productivité de l'appareil. Le niveau d'interférences physico-chimiques est très faible comparé à la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) de flamme ou de four avec graphite. Les limites inférieures de quantification sont meilleures que celles obtenues en SAA de flammes.

Les métaux ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique en four (Perkin Elmer - AA analyst 300) pour les échantillons liquides dans lesquels les teneurs en métaux étaient inférieures aux limites de quantification de l'ICP-AES. Dans le cas de la SAA, l'intensité d'une source lumineuse émettant un faisceau à la longueur d'onde de l'élément à analyser est focalisée dans un milieu contenant des atomes de l'élément à l'état fondamental. Cette intensité lumineuse initiale est diminuée dans une proportion en relation avec la concentration d'atomes. L'énergie pour produire les atomes est fournie par un four contenant un tube graphite. Le rendement d'atomisation est élevé et permet l'analyse des éléments métalliques à l'état de traces, de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$.

Deuxième partie

Caractérisation de la mobilité des polluants inorganiques

Approche par expérimentation en laboratoire et modélisation



Objectifs

Les sédiments mis en dépôt à l'air libre, sont soumis à un lessivage régulier du fait des précipitations météoriques. Or, l'étude bibliographique a souligné la diversité des mécanismes responsables de la rétention ou de la mobilité des métaux et des métalloïdes dans ces matériaux. Un des axes de ce travail a donc consisté à caractériser ces mécanismes par une approche expérimentale. On s'est donc attaché à reproduire, en laboratoire, le relargage des contaminants depuis les sédiments contaminés vers les eaux qui les percolent. Pour cela, différents types d'essais de lixiviation ont été réalisés.

La lixiviation correspond à l'extraction, par voie liquide, d'éléments ou de molécules inorganiques ou organiques, contenus ou fixés sur une matrice solide, mettant en œuvre des mécanismes chimiques et/ou biologiques. La lixiviation ou la percolation d'un matériau peut se produire sur le terrain, par exposition des matériaux à l'infiltration naturelle (précipitations atmosphériques) ou artificielles (arrosage), mais aussi en laboratoire par la mise en œuvre de tests de lixiviation en batch ou en colonne (Blanchard, 2000).

L'intérêt de cette phase en laboratoire est de caractériser les éléments potentiellement mobilisables ainsi que les mécanismes responsables de cette mobilité, dans des conditions contrôlées et simplifiées, sur un matériel connu et homogène. Les travaux ont donc été menés sur un sédiment, contaminé en zinc, plomb, cadmium et arsenic, bien caractérisé par diverses études antérieures (Tiffreau et al., 1999; Isaure, 2001; Vauléon et al., 2001).

Dans un premier temps, l'étude a consisté à caractériser la phase solide et la distribution des métaux par des méthodes chimiques (extractions chimiques) et physiques (observation en microscopie optique et électronique à balayage).

Puis, des essais ont été menés en laboratoire en réacteurs fermés ou batch et en colonne. En batch, deux types d'essais ont été réalisés : des essais cinétiques de désorption et des essais dynamiques ou lixiviation en cascade. En colonne, des essais de perco-lixiviation à l'eau ont été réalisés et l'étude a été complétée par des essais de lixiviation à force ionique imposée. Les essais dynamiques réalisés, en batch et en colonne, permettent de prendre en compte l'aspect dynamique, à savoir, la cinétique des réactions et le renouvellement de la solution éluante. Les

essais en batch permettent de s'affranchir du transport tandis que des essais en colonne ont été réalisés afin de tenir compte des écoulements en condition saturée.

Enfin, la modélisation des essais en laboratoire a achevé cette approche expérimentale. Le but était d'élaborer un système géochimique modèle à partir de la caractérisation du sédiment et des mécanismes principaux suggérés par les résultats expérimentaux. La démarche suivie consiste à définir un modèle capable de simuler de manière satisfaisante l'ensemble des essais.

5 Caractérisation du sédiment utilisé en laboratoire

Différents types de sédiments étaient envisageables pour cette étude : des sédiments prélevés sur un site de dépôt, des sédiments fraîchement curés dans la Scarpe et des sédiments de la Scarpe mis en dépôt en 1997 sur une parcelle expérimentale du CNRSSP située à Lallaing (59) (Tiffreau et al., 1999; Isaure, 2001; Vauléon et al., 2001). Le choix s'est porté sur ces derniers qui ont fait l'objet d'un suivi et d'une caractérisation approfondie au cours des premières années de mise en dépôt. De plus, ces sédiments sont suffisamment anciens pour que l'oxydation soit complète ou, du moins, bien avancée. Ce sédiment a été entreposé à l'air libre en 1997. De plus, il a été choisi car il est représentatif de sédiments contaminés qui peuvent être rencontrés près des sites métallurgiques du Nord de la France.

Pour la réalisation des essais de lixiviation, un stock unique de sédiment prélevé, en septembre 2002, sur la parcelle de Lallaing a été préparé. Pour cela, environ 30 kg de matériel ont été prélevés, triés, séchés et tamisés à 2 mm afin de constituer un stock aussi homogène que possible. Il est généralement admis que seuls les éléments de diamètre inférieur à 2 mm sont réactifs (Brannon et al., 1994; MATE, 2001). Les éléments de diamètres supérieurs ont donc été négligés, de plus, ils étaient peu abondants (environ 0,5% de la masse totale). Le matériel étudié ayant été prélevé sur le site après 5 ans de dépôt, aucune précaution particulière n'a été prise au cours du prélèvement et du stockage afin de limiter le contact avec l'atmosphère, contrairement aux procédures de prélèvement mises en place dans le cas de matériaux à l'état réduit.

Un des facteurs important de la mobilité des métaux est leur distribution sur les différents composants du sédiment. Ainsi, la caractérisation du sédiment a été complétée par des observations en microscopie électronique à balayage couplée à une sonde EDS. La répartition et l'intensité de la rétention des éléments métalliques ont été évaluées à l'aide d'extractions chimiques sélectives selon le protocole du BCR (Quevauviller et al., 1997).

5.1 Propriétés du sédiment de Lallaing

La caractérisation de la matrice du sédiment utilisé (pHmétrie, granulométrie, détermination des teneurs totales, étude minéralogique) a été effectuée selon des méthodes décrites dans le chapitre 4.

5.1.1 Caractéristiques générales

Le tableau 5.1 présente les caractéristiques générales du sédiment. Il s'agit d'un matériel carbonaté calcique dont le pH est neutre. La texture du sédiment correspond à un sable argileux, selon la classification texturale de Jamagne (1999) couramment utilisée en France, ou un "sandy loam" selon la classification de l'USDA (Baize, 2000).

Le sédiment étudié contient environ 20 % de matière organique et 14,5 % d'argiles granulométriques (fraction $< 2 \mu\text{m}$). Ces fractions ont chacune des propriétés de surface élevées et confèrent donc au matériel étudié une capacité d'échange cationique élevée. Celle-ci a été dosée par échange au chlorure de cobaltihexammine et s'élève à 12,2 méq/100g. Les cations et protons échangeables ont également été dosés par le laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras. Les résultats obtenus indiquent que les cations alcalins (Mg, Na, K) et, en majorité, le calcium saturent le complexe absorbant tandis que les cations échangeables responsables de l'acidité (Al^{3+} , H^+) sont en quantités négligeables. Le taux d'acidité d'échange serait de l'ordre

Propriétés générales du sédiment.	
pH	7,0
COT (%)	10
CI (%)	0,9
CEC cobaltihexammine (méq/100g)	12.2
Fractions granulométriques	% massique
2000 à 200 μm	44,7
200 à 50 μm	20
50 à 20 μm	8,9
20 à 2 μm	11,9
< 2 μm	14,5

TAB. 5.1 – Caractéristiques du sédiment de Lallaing.

de 1%. La présence de ces cations alcalins, improprement appelés cations basiques ou bases échangeables (Soltner, 2003), joue un rôle dans la neutralisation de l'acidité et confère donc au sédiment une certaine capacité tampon.

5.1.2 Minéralogie

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur une aliquote de sédiment de Lallaing broyé. A partir des diagrammes de diffraction X en roche totale, il a été possible de confirmer l'abondance de quartz et de calcite. L'ensemble des minéraux identifiés est présenté dans le tableau 5.2. Une analyse de la fraction fine a permis de caractériser les argiles et notamment la présence d'une argile interstratifiée de type illite/smectite. Par contre, l'information obtenue par DRX ne permet pas de conclure sur la spéciation des éléments contaminants dans le sédiment. En effet, elle ne renseigne que sur les minéraux présents en quantité suffisante et bien cristallisés.

	Argile	Quartz	Calcite	Gypse	Hématite/ Goethite	Feldspath-K	Plagioclases
Roche totale	+	+++	+	ε	ε	ε	ε

	Chlorite	Kaolinite	Illite	Illite/Smectite	Smectite
Fraction argileuse	+	++	++	+++	+++

TAB. 5.2 – Caractérisation minéralogique du sédiment de Lallaing. (DRX).

Afin d'affiner la caractérisation minéralogique, des analyses de DRX ont été réalisées sur différentes fractions granulométriques (tamisage à sec) (Tab. 5.3). Ces analyses ont permis de mettre en évidence que les fractions comprises entre 50 et 500 μm sont enrichies en quartz tandis qu'elle sont appauvries en calcite. Par ailleurs, le gypse semble concentré dans les fractions inférieures à 200 μm et la pyrite dans la fraction inférieure à 20 μm . La persistance de la pyrite indique que le sédiment n'est pas encore totalement oxydé. Un bombement du spectre lié à la présence de matière organique est plus marqué dans les fractions > à 50 μm . Il n'a pas été caractérisé d'oxydes par DRX, très probablement car les oxydes de fer présents ne sont pas ou mal cristallisés.

fractions (% massique)	Argile	Quartz	Calcite	Gypse	Pyrite	Oxydes
< 20 μm (7)	++	+++	++	+	+	ND
20 - 50 μm (7)	++	+++	++	+	ϵ	ND
50 - 200 μm (30)	+	++++	+	ϵ	ϵ	ND
200 - 500 μm (42)	+	++++	+	ϵ	ND	ND
500 - 2000 μm (14)	++	+++	++	ϵ	ND	ND

TAB. 5.3 – Caractérisations minéralogiques et semi-quantitatives par diffraction X obtenues à partir des différentes fractions granulométriques (% massique après tamisage à sec) du sédiment de Lallaing (ND : non déterminé).

5.1.3 Dosage des concentrations totales

Attaque à l'eau régale

Les concentrations totales en éléments dans le sédiment ont été mesurées après dissolution du solide par attaque à l'eau régale. Les solutions sont ensuite analysées par ICP-AES. Cette méthode est couramment utilisée pour l'étude des sols et sédiments pollués. Les valeurs mesurées pour le matériel étudié sont présentées dans le tableau 5.4.

	mg/kg		mg/kg
As	107	Fe	16483
Zn	6038	Mn	234
Cd	237	Al	16486
Pb	981	Ca	30765
Cu	230	Mg	2235
Ni	27	P	3072
Na	833	K	4149
Ti	518	Co	8
Cr	60		

TAB. 5.4 – Concentrations massiques des éléments dans le sédiment (*Aqua regia*).

	%		%
C	1,56	O	50,5
Si	23,5	Ca	6,74
Fe	4,43	Al	6,53
Zn	1,35	S	1,22
K	1,57	P	0,96
Pb	0,241	Ba	0,115
Cu	0,05	Mg	0,76
Mn	0,059	Zr	0,015
Ti	0,353		

TAB. 5.5 – Analyse par fluorescence X du sédiment. (% élément massique)

Spectro-fluorescence X

Une analyse par spectro-fluorescence X a également été réalisée sur le sédiment (Tab. 5.5). Cette méthode, plus complète que celle à l'eau régale permet une mesure globale des éléments présents. Elle est particulièrement précise pour les éléments lourds. On peut ainsi quantifier les éléments tels l'aluminium, le fer et la silice en prenant en compte les fractions associées aux silicates, contrairement aux attaques acides.

Quelle que soit la méthode utilisée, on constate que les teneurs en métaux présents dans le sédiment étudié sont élevées pour le zinc, le cadmium et le plomb comparées aux Valeurs de Constat d'Impact (VCI)¹ pour les sols. La teneur en zinc est inférieure à la VCI usage sensible. Les teneurs en plomb, cuivre et arsenic sont supérieures aux VCI usage sensible tandis que la teneur en cadmium est supérieure à la VCI usage non sensible. Le fond pédochimique local, au voisinage d'usines métallurgiques, est de 200 à 500 mg/kg pour le plomb et de 4 à 7 mg/kg

¹VCI : lorsque le sol est un milieu d'exposition, les VCI sont établies afin de pouvoir constater l'importance de l'impact du sol pour un usage donné; sensible ou non sensible (BRGM, 2000).

pour le cadmium (Baize, 1997), tandis que les Valeurs de Définition de Source Sol (VDSS)² sont respectivement pour ces deux éléments de 200 et 10 mg/kg.

5.2 Caractérisation par microscopie optique et électronique à balayage

La caractérisation du sédiment a été précisée par des observations en microscopie optique, complétée par de la microscopie électronique à balayage couplée à une sonde EDS. Les observations ont été réalisées sur des lames métallisées au carbone. Ces lames ont été préparées à partir de sédiment remanié inclus dans de la résine. Il n'est donc pas possible d'observer les structures telles qu'elles étaient dans le sédiment en place. Cependant, il est possible d'obtenir des informations sur les phases porteuses des éléments contaminants, ainsi que sur la présence de sulfures ou d'oxydes au sein du sédiment.

5.2.1 Observations générales

Phases majeures

De nombreux grains de quartz détritiques ont été observés. Ils se présentent principalement sous deux formes : des grains fortement émoussés, traduisant un long transport et des grains de quartz anguleux et fracturés en surface, témoignant d'un transport de type fluvial plus court. On observe également quelques biotites. Les carbonates ont pu être observés sous forme de fragments de calcaire fin ou micritique (Fig. 5.1) et, dans une moindre mesure, sous forme de calcite d'origine organique. Des bioclastes, isolés ou inclus dans des lithoclastes, ont été observés (foraminifères, échinodermes, diatomées). Ces débris organiques peuvent provenir du démantèlement des roches du bassin versant ou des systèmes fluviaux.

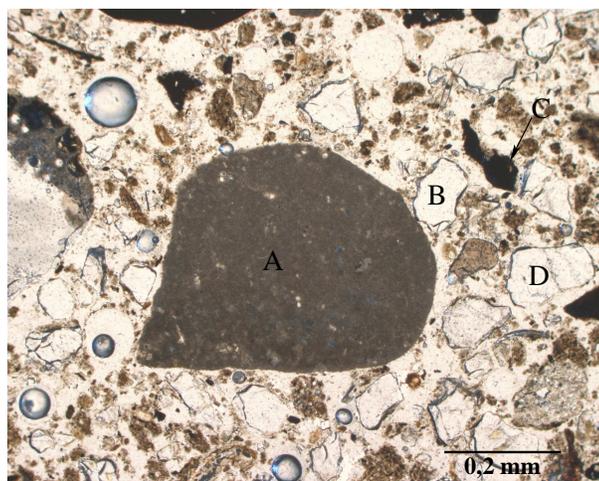


FIG. 5.1 – Observation du sédiment de Lallaing en microscopie optique (LA X5) : grain de calcaire micritique (A), quartz anguleux (B), oxydes (C), quartz émoussé (D).

²VDSS : permet de définir la source de pollution constituée par un sol (BRGM, 2000).

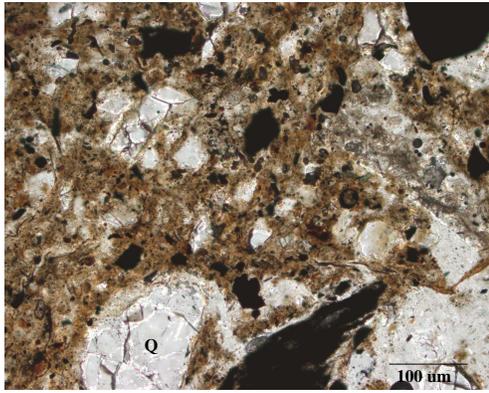


FIG. 5.2 – Agrégat observé au sein du sédiment de Lallaing en microscopie optique (X20, LA).



FIG. 5.3 – Glauconie observée au sein du sédiment de Lallaing en microscopie optique (X50, LA).

L'hétérogénéité du sédiment prélevé, tant par la nature que par la taille et la forme de ses grains, n'est pas surprenante étant donné que le matériel a été prélevé dans le canal de la Scarpe où le sédiment correspond à un matériel jeune.

Matières organiques et grains opaques

On trouve également des débris de végétaux (matière organique fraîche et lignite). Dans certains éléments de lignite, les structures en micropores sont remplis par des cristallisations secondaires. On a pu observer également du graphite (grains hexagonaux) certainement hérité de l'activité industrielle. A l'intérieur de ces grains, on observe de la pyrite, visible en lumière réfléchi. En lumière analysée (LA) des encroûtements ocre ont été observés autour de certains composés, laissant supposer des précipitations d'oxydes de fer. Enfin, de nombreux grains opaques ont été observés. On distingue des scories et des particules métalliques parfois de grandes tailles, également mises en évidence à la loupe binoculaire.

Structure en agrégat

Malgré le remaniement du sédiment au cours de la préparation des lames minces, des structures en agrégats ont pu être observées. Les particules peuvent s'organiser en agrégats bruns correspondant probablement à des argiles et à de la matière organique. La figure 5.2 présente ce type d'agrégat en lumière analysée (LA). On observe également des agrégats de micro-grains de quartz ou quartzite.

La glauconie

De la glauconie a été observée en microscopie optique (Fig. 5.3). Sa présence dans les sédiments de la Scarpe n'est pas surprenante compte-tenu de la géologie régionale, présentée page 144. Les roches sédimentaires encaissantes du Landénien, susceptibles d'être en contact avec le réseau hydrographique, contiennent des niveaux sableux à glauconie. Ce minéral, composé de fer(II) et de fer(III), est un marqueur d'un environnement de dépôt plutôt réducteur. Les miné-



FIG. 5.4 – Photo au MEB montrant un grain de glauconie poreuse au sein du sédiment de Lallaing.

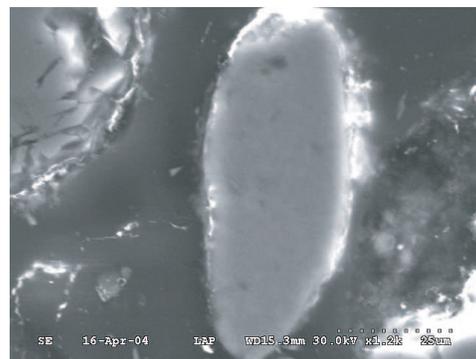


FIG. 5.5 – Photo au MEB montrant un grain de glauconie massive au sein du sédiment de Lallaing.

raux de glauconie observés dans les systèmes de subsurface seraient donc instables et en cours d'altération.

Certains grains de glauconie présentent une auréole d'altération visible en microscopie optique et en microscopie à balayage (Fig. 5.5). Les glauconies observées au MEB présentent des états de surface lisses ou poreux (Fig. 5.4). La composition chimique des grains de glauconie a été analysée grâce à la sonde EDS couplée au MEB (Tab. 5.6). La présence de zinc associé au minéral a pu être mise en évidence (0,7 à 1,1 % en pourcentage élémentaire).

Les phosphates

Un assemblage de cristaux bleus et pléochroïques a été observé (Fig. 5.6). Il s'agit de vivianite dont l'analyse au MEB-EDS est présentée tableau 5.7. C'est un phosphate de fer qui en milieu réducteur peut contrôler le fer(II) en solution. Comme la glauconie, ce minéral se forme dans des conditions plutôt réductrices. La présence de grains de phosphates de calcium a également été mise en évidence.

Composé	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	K ₂ O	ZnO
%	0,5	3,5 à 3,7	4,9 à 8	25,2 à 27,5	52 à 52,8	8,7 à 9,1	0,8 à 1,4

TAB. 5.6 – Teneurs en éléments (% d'oxydes) obtenues à la sonde EDS couplée au MEB sur 5 grains de glauconie au sein du sédiment de Lallaing.

Composé	Na ₂ O	CaO	MgO	FeO	P ₂ O ₅	MnO	ZnO
%	1,18	2,38	0,54	53,7	39,5	0,96	0,87

TAB. 5.7 – Teneurs en éléments (% d'oxydes) obtenues à la sonde EDS couplée au MEB sur un grain de vivianite au sein du sédiment de Lallaing.

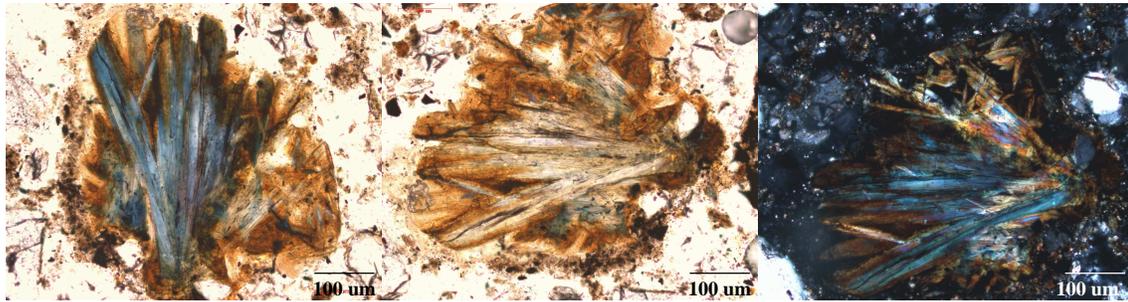


FIG. 5.6 – Vivianite au sein du sédiment de Lallaing observée en microscopie optique (X20) : LA à gauche et au centre, LPA à droite.

5.2.2 Répartition des éléments traces

Le MEB a confirmé la présence d'agrégats de pyrite framboïdale. Ces agrégats d'environ 10 à 15 μm de diamètre sont composés de grains cubiques d'environ 1 μm de côté. Sur la figure 5.7, on peut observer une framboïde relativement bien conservée (A) et au dessous à droite, une pyrite ayant une structure très altérée ou bien recouverte par des minéraux secondaires (B). Cette configuration framboïdale de la pyrite lui confère une très grande réactivité du fait d'une grande surface spécifique. Ce type de pyrite, fréquent dans les systèmes anoxiques, pourrait être d'origine biologique ou bien d'une série de processus chimiques et physiques bien précis (Wilkin et Barnes, 1997). Ce type de structure se distingue des structures cubiques résultant d'un mode ou d'un degré de précipitation différent. Un grain cubique (C) a pu être observé (Fig. 5.8) mais cette structure semble mineure dans le matériel étudié comparée à la fréquence des pyrites framboïdales.

Des cartographies EDS et des spectres ont été réalisées sur certains de ces grains. Globalement, du zinc et/ou du plomb sont systématiquement associés aux grains de pyrite framboïdale analysés. Certains minéraux contiennent jusqu'à 1,6% de zinc (en pourcentage élémentaire) en absence de plomb et entre 0,6 et 0,7% en sa présence. Le plomb a pu être quantifié entre 0,7 et 1%. Aucun des grains analysés ne contient d'arsenic en quantité suffisante pour être détectée. Ces valeurs sont ponctuelles et ne représentent pas de valeurs statistiques pour l'ensemble des pyrites contenues dans le matériel étudié.

Des grains présentant une association Zn/S ont également été observés. Comparés aux sulfures de fer qui semblent bien conservés, les sulfures de zinc sont très altérés ; leur structure cubique se devine difficilement. Sur la figure 5.9 on devine la structure cubique de la sphalérite et à droite du minéral on peut voir une pyrite framboïdale.

Du zinc a également été observé en association avec Si/O (Fig. 5.10) ; il pourrait s'agir de willémite (Zn_2SiO_4), minéral déjà observé dans ce sédiment par Isaure (2001).

Le fer a pu être observé associé à de l'oxygène sous différentes formes. Il a notamment été rencontré en surface de silicates sous forme (i) de ciment encroûtant (Fig. 5.11), (ii) de grains de quelques microns (Fig. 5.12), (iii) de grosses particules de taille supérieure à 0,5 μm et (iv) d'encroûtement sur des agrégats.

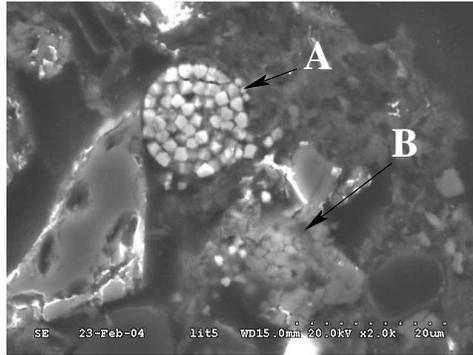


FIG. 5.7 – Association Fe/S (bien cristallisée (A) et altérée (B)) observée au MEB en mode électrons secondaires. Sédiment de Lallaing.

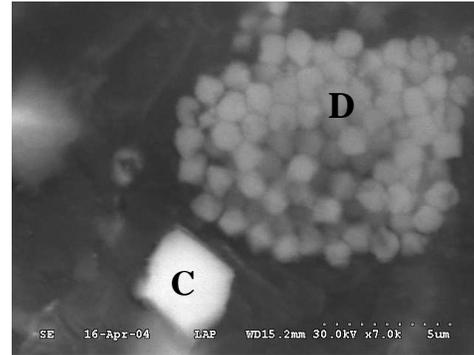


FIG. 5.8 – Association Fe/S (structure cubique (C) et framboïde (D)) observée au MEB en mode électrons secondaires. Sédiment de Lallaing.



FIG. 5.9 – Association Zn/S observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Sédiment de Lallaing.

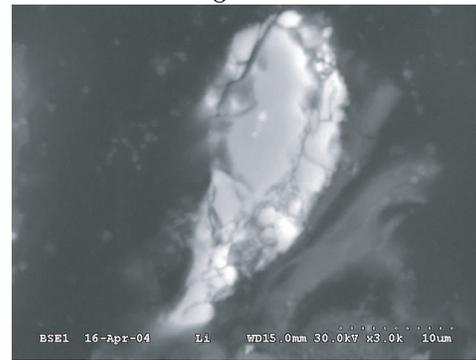


FIG. 5.10 – Association Zn/Si/O observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Sédiment de Lallaing.

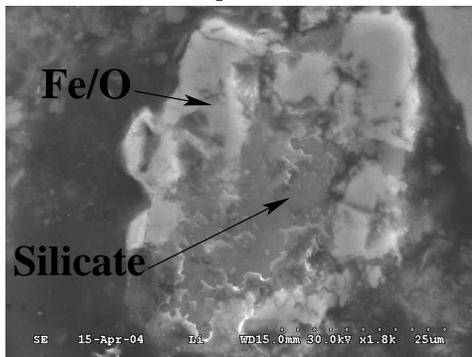


FIG. 5.11 – Photo MEB en mode électrons secondaires montrant un encroûtement Fe/O sur un grain de silicate. Sédiment de Lallaing.

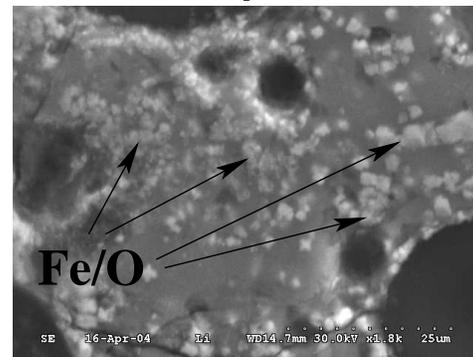


FIG. 5.12 – Photo MEB en mode électrons secondaires montrant des grains de Fe/O sur un silicate. Sédiment de Lallaing.

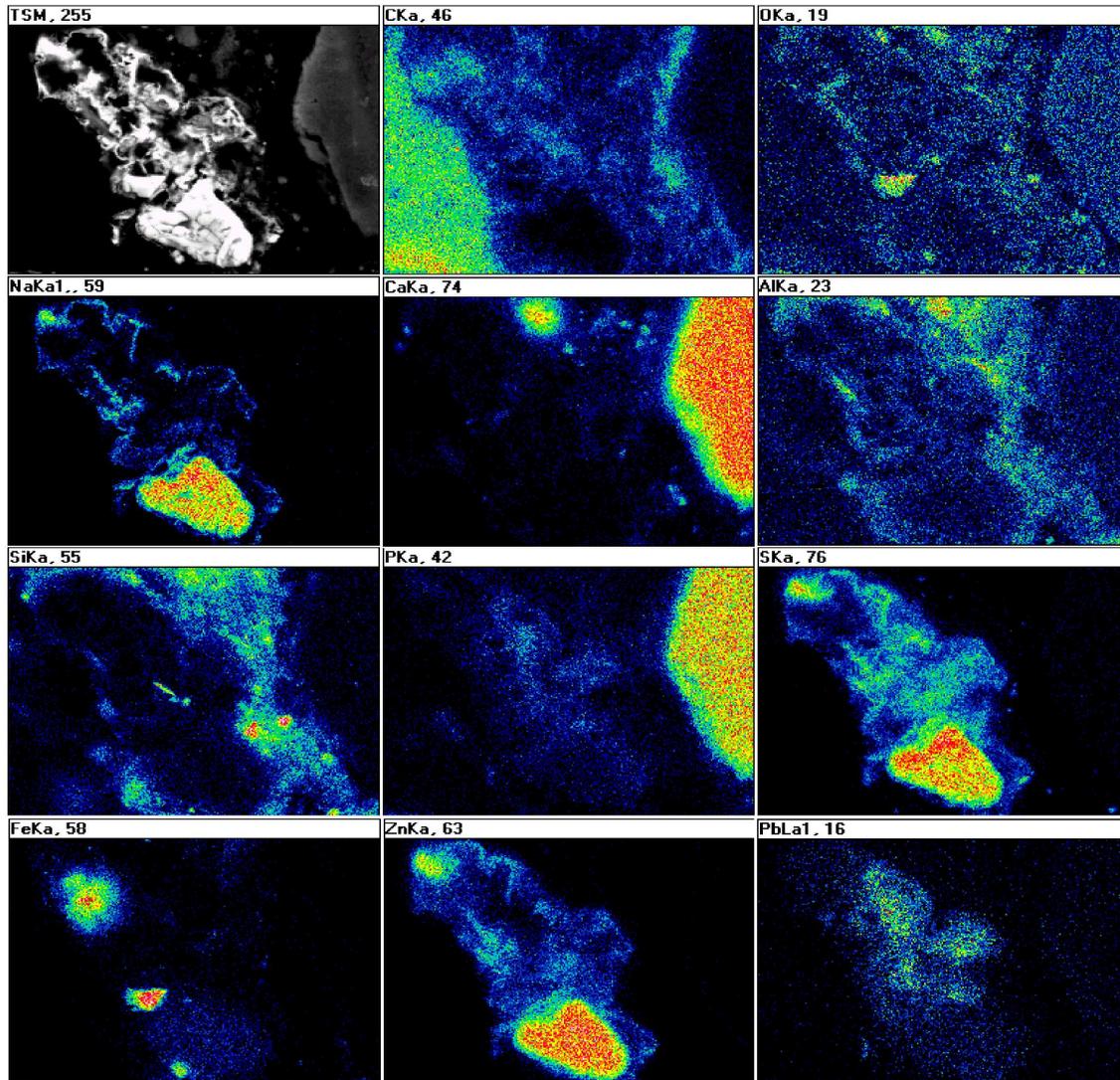


FIG. 5.13 – Cartographies d'un grain de type Zn/S obtenues par un système EDS couplé au MEB au sein du sédiment de Lallaing. On note l'association Zn/S au centre ainsi que la présence en haut de pyrite (Fe/S) et à droite un phosphate de calcium (Ca/P). (L'échelle des intensités de couleur croissante est proportionnelle à la teneur en éléments). On note que la cartographie Na(K α 1) est en réalité équivalente à Na+Zn(L α) et S(K α) est équivalente à S+Pb(M α) à cause de la proximité des raies.

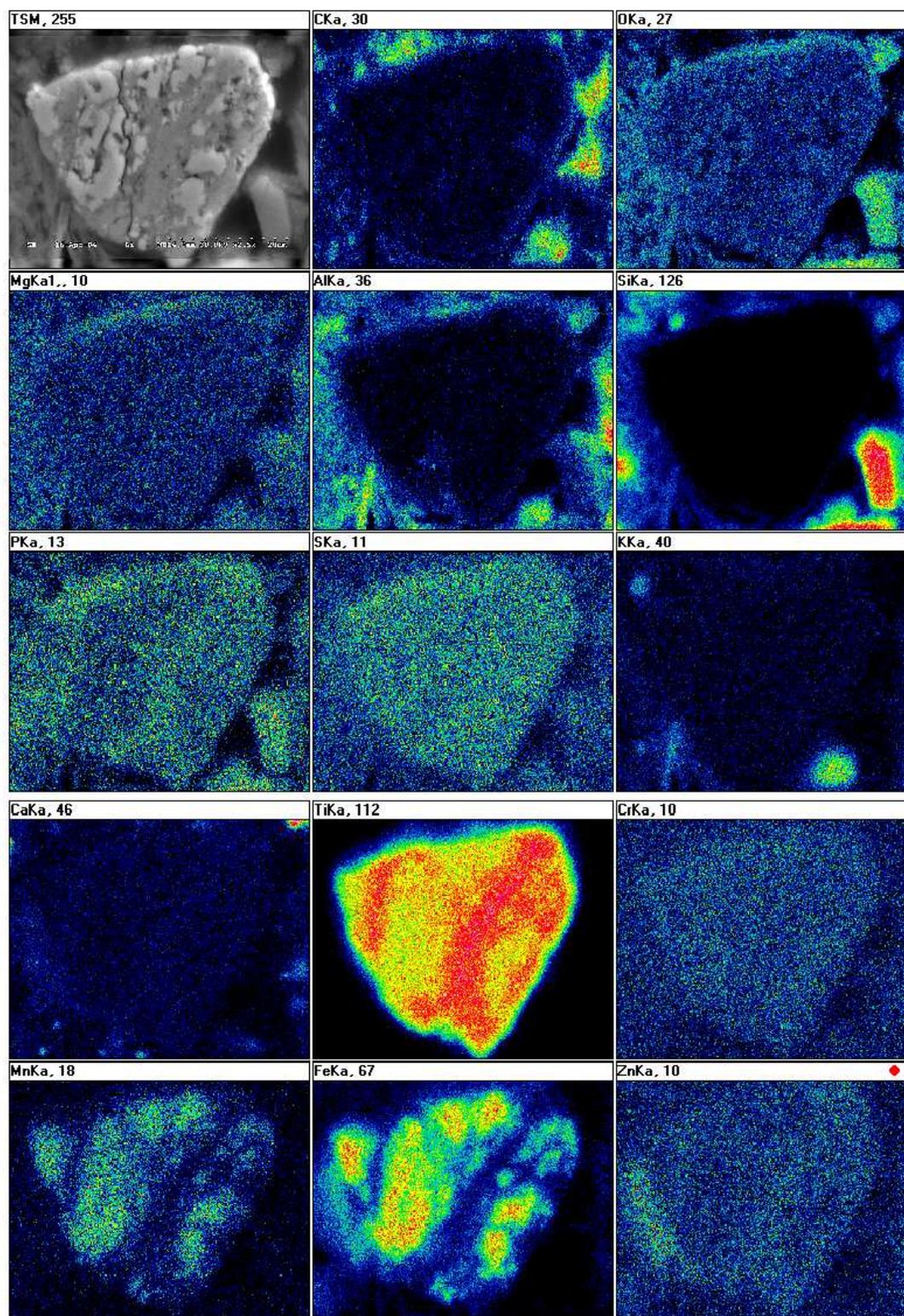


FIG. 5.14 – Cartographies d'éléments obtenues à la sonde EDS couplée au MEB montrant un oxyde de titane avec des zones enrichies en manganèse et en fer au sein du sédiment de Lallaing (L'échelle des intensités de couleur croissante est proportionnelle à la teneur en éléments).

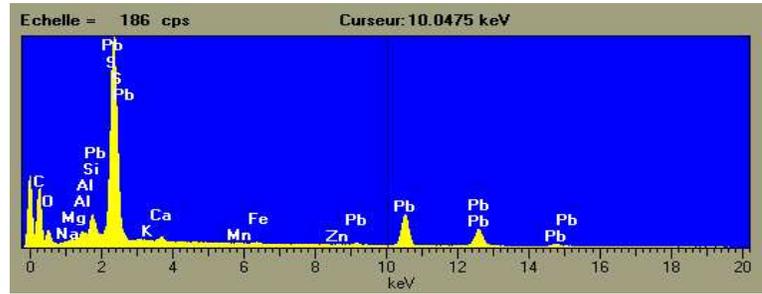
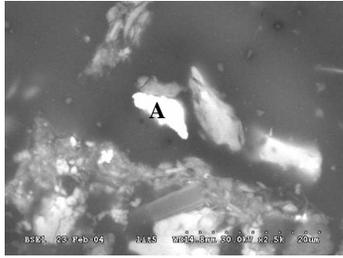


FIG. 5.15 – Photo MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un grain contenant du plomb (A).
FIG. 5.16 – Spectre obtenu avec la sonde EDS couplée au MEB sur l'élément A (Fig. 5.15) Sédiment de Lallaing.

Du plomb a été détecté dans des grains bien individualisés (Fig. 5.15). Le spectre EDS, présenté sur le figure 5.16, ne permet pas de conclure sur la composition du grain. Il pourrait s'agir d'un sulfate, d'un carbonate voire d'un sulfure. La raie $K\alpha$ du soufre est confondue avec la raie $M\alpha$ du plomb, si bien qu'il est difficile de distinguer le soufre lorsque le plomb est également présent. Seule une quantification à l'aide de la sonde EDS couplée au MEB aurait pu les distinguer, mais elle n'a pas pu être réalisée le jour de l'analyse. De plus, il est difficile de caractériser les carbonates avec cette méthode.

Certains grains de Zn/S peuvent présenter des associations avec le plomb ou le fer (Fig. 5.13), voire le manganèse et le chrome. Les cartographies réalisées avec la sonde EDS couplée au MEB, présentées figure 5.14, montrent des grains d'oxyde de titane présentant des enrichissements en fer et en manganèse.

5.3 Fractionnement des éléments métalliques et des métalloïdes

Les extractions sélectives apportent des informations concernant les interactions des métaux avec les composants du sédiment tels les argiles, la matière organique et la solution de sol qui ne peuvent pas être étudiées par observations au MEB-EDS. L'extraction sélective consiste à mettre en solution un ou plusieurs éléments présents dans la phase solide étudiée grâce à un réactif approprié. Elle renseigne sur leur rétention ou la mobilité des métaux au sein du sédiment.

5.3.1 Extractions sélectives séquentielles

Le protocole utilisé est celui proposé par le BCR (Quevauviller et al., 1997). Il distingue la fraction échangeable et acido-soluble, la fraction réductible *i.e.* les oxydes et les hydroxydes, la fraction oxydable *i.e.* les sulfures et la matière organique et la fraction résiduelle *i.e.* inclus dans les silicates. Les précautions à prendre pour la définition de ces compartiments et le protocole sont présentés dans le paragraphe 4.1.3 (page 58).

Les résultats des extractions sélectives réalisées en triplicats sur le sédiment de Lallaing, sont présentés figure 5.17. Ils ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Le zinc et le cadmium sont principalement associés à la fraction extractible à l'acide acétique, considérée comme représentative de la fraction acido-soluble. On les trouve également associés à la fraction extractible à l'hydroxylamine, c'est-à-dire réductible (oxy-hydroxydes de fer et de manganèse) et, en faible proportion, dans la fraction extraite à l'eau oxygénée *i.e.* la phase oxydable.
- Dans une moindre mesure, le nickel est principalement associé à la fraction acido-soluble.
- Le manganèse, majoritairement associé à la phase résiduelle et réductible, est également disponible sous forme acido-soluble en quantité non négligeable.
- Le cuivre, l'arsenic et le plomb sont principalement associés à la phase réductible.
- Dans l'ensemble, la fraction oxydable (sulfures et matières organiques) contient moins de métaux que les autres fractions, vraisemblablement à cause du caractère déjà oxydé du sédiment. Ce sont le cuivre et le nickel qui sont les principaux éléments associés à cette phase. Le cuivre

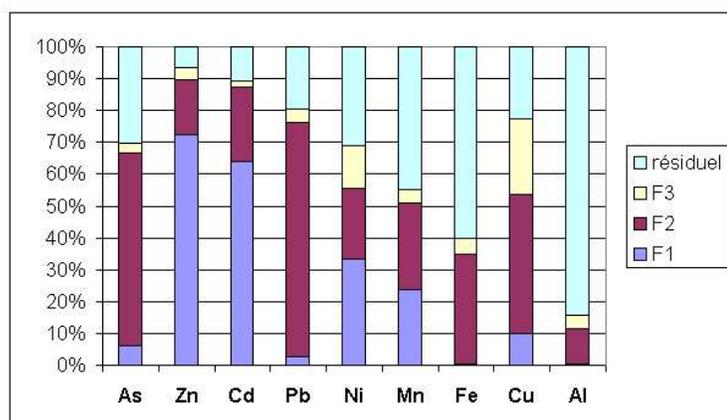


FIG. 5.17 – Extractions séquentielles réalisées sur le sédiment de Lallaing (F1 : fraction acido-soluble ; F2 : fraction réductible ; F3 : fraction oxydable et résiduel : la fraction résiduelle).

est fréquemment associé aux matières organiques. On note que les sulfures peuvent également avoir été dissous lors des extractions précédentes entraînant ainsi une sous-estimation de cette fraction (Gommy, 1997).

- Le fer et l'aluminium sont essentiellement présents dans la phase résiduelle, c'est-à-dire associés aux silicates et à la matrice minérale. Ils sont également associés à la fraction réductible et, dans une moindre mesure, à la fraction oxydable. Ces deux éléments ne sont pas représentés dans la fraction acido-soluble.

Malgré une faible sélectivité vis-à-vis des sulfures, les extractions séquentielles montrent la faible part de la fraction oxydable et permettent de conclure que le sédiment a subi une oxydation importante depuis sa mise en dépôt. Le zinc et le cadmium seraient essentiellement associés aux phases carbonatées et dans une moindre mesure aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. L'arsenic, le plomb et le cuivre seraient principalement associés aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse.

5.3.2 Extractions simples

Dans le protocole précédent la fraction échangeable est confondue avec la fraction acido-soluble, or dans le cadre des essais de lixiviation, la fraction échangeable et soluble est un paramètre important pour la compréhension des mécanismes mis en jeu. Ce protocole a donc été complété par une extraction simple avec une solution saline.

Les extractions simples ont été réalisées en mettant en contact le sédiment avec une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,01 M (4.1, page 60). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.8.

Éléments	Fraction extraite au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (en %)
Zinc	1,7
Cadmium	2,5
Manganèse	0,9
Cuivre	0,2
Plomb	-
Arsenic	-

TAB. 5.8 – Masses extraites (en %) au cours de l'extraction simple au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Les extractions montrent que les pourcentages en métaux extraits sont par ordre décroissant $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu}$. Le plomb, connu pour être fortement sorbé, n'est pas remobilisé au cours de ce type d'extraction. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Bordas et Bourg (2001) qui montrent que l'affinité entre les métaux et le sédiment est par ordre croissant $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$.

5.4 Principales propriétés du sédiment après 5 ans de dépôt

La thèse de Isaure (2001) a porté sur l'évolution de la spéciation et du transfert du zinc au sein du sédiment de Lallaing, depuis sa mise en dépôt et jusqu'à 24 mois. Grâce à des observations réalisées par microscopie électronique à balayage et par EXAFS, l'auteur a pu localiser les phases porteuses du zinc dans le sédiment. Lors de la mise en dépôt, le zinc est concentré majoritairement dans les fractions grossières (500 - 2000 μm) et fines ($< 2 \mu\text{m}$). La fraction grossière, issue des activités métallurgiques environnantes, comporte du zinc présent essentiellement sous forme de sphalérite (ZnS) et, dans une moindre proportion, sous forme de willémitte (Zn_2SiO_4), de zincite (ZnO) et associé aux oxy-hydroxydes de fer mal cristallisés. Dans la fraction fine, ZnS et l'association zinc/oxy-hydroxydes de fer mal cristallisés constituent les formes principales du zinc. Un phyllosilicate zincifère a également été mis en évidence. Par ailleurs, une partie de la sphalérite pourrait être d'origine diagénétique car les conditions physico-chimiques régnant dans le sédiment en place, dans le canal, sont compatibles avec sa précipitation.

Après deux ans de dépôt, l'auteur conclut que l'association Zn-S dans le sédiment est beaucoup moins abondante suite à l'oxydation du sédiment. A l'inverse, l'association du zinc avec les oxy-hydroxydes de fer et les phyllosilicates est beaucoup plus fréquente. Cette évolution a été confirmée dans cette étude au cours de la caractérisation au MEB-EDS.

Les résultats de Isaure (2001) sont cohérents avec d'autres travaux réalisés sur les sédiments de curage contaminés (Singh et al., 1998; Stephens et al., 2001). L'altération des minéraux primaires, notamment de la sphalérite, entraîne la solubilisation du zinc qui est ensuite refixé par les minéraux secondaires, à savoir les oxy-hydroxydes de fer et les phyllosilicates.

Après cinq ans de dépôt, période à laquelle le sédiment a été prélevé pour cette étude, on a encore pu identifier des sulfures. Bien qu'Isaure (2001) ait indiqué une forte diminution de ceux-ci. La coexistence de sulfures, indicateurs d'un état réducteur, avec des oxydes et des sulfates, marqueurs de l'oxydation, indique que ce matériel est en déséquilibre thermodynamique. Le sédiment mis en dépôt à l'air libre est soumis à une alternance de phases oxydantes et réductrices qui pourrait être responsable du maintien du sédiment dans un état transitoire ou qui pourrait retarder les transformations qui sont également contrôlées par la cinétique. Par ailleurs, il est possible que certains des minéraux soient protégés de l'oxydation car éloignés des pores ou recouvert par un encroûtement.

La caractérisation du matériel a révélée sa complexité. Il est constitué par diverses phases, tant organiques que minérales. L'état d'équilibre du sédiment n'est toujours pas atteint et les sulfures coexistent avec les oxydes. Les éléments traces présents en quantités élevées sont distribués entre les différents constituants de la matrice solide, argiles, oxydes, sulfures et matière organique. L'ensemble de ces caractéristiques laissent prévoir un comportement complexe des métaux lors du lessivage du dépôt. De plus, il a été noté que le zinc et le cadmium sont présents sous forme facilement mobilisable en grande proportion, suggérant un lessivage probable de ces métaux. Dans l'optique de caractériser les mécanismes contrôlant la mobilisation des métaux du sédiment vers la solution, des essais de lixiviation ont donc été réalisés en laboratoire.

6 Approche par essais de lixiviation

Cette approche expérimentale a pour objectif l'estimation de la fraction mobile des métaux et la détermination des mécanismes qui la contrôlent. Après avoir caractérisé la fraction solide et déterminé les phases majeures du sédiment ainsi que les phases porteuses des métaux, les essais de lixiviation permettent d'appréhender le transfert des métaux depuis la phase solide vers la phase aqueuse.

Les essais de lixiviation ont été réalisés sous deux formes, des essais en réacteurs fermés et des essais en colonne. L'intérêt des premiers réside dans le fait qu'ils sont rapides et faciles à mettre en œuvre tandis que les essais colonne permettent de prendre en compte l'écoulement du fluide au sein du matériel étudié.

Au cours de l'étude bibliographique, il a été souligné que le pH était un facteur important affectant la mobilité des métaux dans les systèmes naturels, dont les sédiments. Cependant, le sédiment étudié est fortement carbonaté, il est donc relativement bien tamponné. En conséquence, il n'a pas été envisagé d'essais à pH acide.

6.1 Essais en réacteurs fermés

Les essais en réacteurs fermés, ou batchs, consistent à mettre en contact une certaine quantité de matériel avec une solution lixiviante. Ces essais peuvent être "statiques", c'est le cas des essais de désorption, pour lesquels on fixe un ratio liquide/solide et un temps de contact. Mais, ils peuvent également être "dynamiques" lorsque la solution en contact avec le matériel est régulièrement renouvelée. On parle alors de lixiviation en cascade.

6.1.1 Protocoles expérimentaux

Un des premiers paramètres à définir lors des expérimentations en batch est le ratio liquide/solide. Il faut noter que ce ratio a une incidence sur la désorption des métaux. Bordas et Bourg (2001) ont mis en évidence que la fraction de métaux (Cu, Zn, Cd, Pb) solubilisée augmente lorsque la concentration de sédiment en suspension diminue. Ceci s'explique en raison de la dilution de la suspension. Dans les travaux présentés, ce rapport a été fixé à 10 en se référant à la norme AFNOR X31-210 et aux travaux de Brannon et al. (1994). Les résultats obtenus au cours de l'étude seront donc représentatifs d'un rapport L/S égal à 10.

Les essais cinétiques de désorption en batch consistent à mettre 10 g de sédiment en contact avec 100 mL d'eau déminéralisée selon différents temps de contact. Les différentes durées testées vont de 1 à 1050 heures. Les essais ont été réalisés dans des flacons de 250 mL en polyéthylène, en triplicats pour chaque pas de temps testé. Au début de l'essai, les suspensions sont supposées être en équilibre avec l'atmosphère, aussi, les flacons sont initialement ouverts et agités horizontalement environ 20 min. Ensuite, ils sont agités par retournement (30 tr/min) afin de maintenir le sédiment en suspension. En fin d'essai, les flacons sont centrifugés (3 min à 3000 g). Pour chaque flacon, les paramètres physico-chimiques sont mesurés dans une fraction du surnageant, tandis qu'une autre fraction destinée au dosage des éléments en solution est filtrée à 0,45 μm sur filtre seringue en PVDF. Les solutions sont ensuite conditionnées et stockées à 4°C avant analyses. Les analyses effectuées sont les suivantes, les anions, le carbone organique dissous et le carbone inorganique ainsi que les cations majeurs et les éléments traces, le phosphore total et la silice aqueuse. Les méthodes d'analyses utilisées sont décrites section 4.2.

Les essais de lixiviation en cascade ont été réalisés selon le protocole suivant. Dans un tube à centrifuger en polypropylène de 100 mL, 6 g de sédiment sont mis en contact avec 60 mL d'éluant. Après 24 heures de contact le tube est centrifugé (10 min à 10 000 *g*), 50 mL du surnageant sont prélevés et 50 mL d'eau déminéralisée sont ajoutés dans le tube afin de renouveler la solution éluante. L'essai se compose de 11 étapes successives de 24 heures chacune, réalisées en triplicats. Par étape de 24 h, les 50 mL de lixiviats prélevés sont traités comme décrit pour les essais cinétiques (mesures des paramètres physico-chimiques et filtration avant analyses).

Les résultats présentés correspondent aux moyennes des triplicats et les barres d'erreurs aux écarts-types de ces moyennes.

6.1.2 Cinétique de désorption en batch

La série d'essais cinétiques permet l'étude de la désorption des métaux en contrôlant : (i) les temps de contact entre le sédiment et la solution et (ii) le rapport liquide/solide. Cette étape consiste à évaluer le temps de contact nécessaire pour atteindre un équilibre chimique apparent entre la solution et le sédiment.

Résultats expérimentaux

Les paramètres physico-chimiques sont relativement stables (Fig. 6.1) et évoluent peu avec le temps de contact. Le pH se situe aux environs de 6,7 pour des temps de contact de quelques heures, augmente progressivement de 0,2 unité pH et ne dépasse pas 7 après 1050 heures de contact. La conductivité est d'environ 600 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ durant les premières heures de contact puis, augmente pour se stabiliser aux alentours de 700 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le potentiel d'oxydoréduction varie autour de 400 mV/ENH et diminue après 96 heures de contact. Par ailleurs, les mesures ont été réalisées à l'air libre immédiatement après ouverture des flacons. Elles ne permettent donc pas de conclure sur l'état d'oxydo-réduction de la solution en contact avec le sédiment avant ouverture.

Les concentrations en solution en calcium et en sulfates sont élevées, respectivement 130 mg/L et 300 mg/L (Fig. 6.1). Entre 1 et 215 heures de temps de contact, ces deux éléments sont relativement bien associés et sont présents en proportion équimolaire, environ 3 mmol/L. Les concentrations en magnésium et en silice augmentent en solution avec le temps de contact (Fig. 6.1). Pour le phosphore total, les concentrations en solution se stabilisent durant les premières heures (environ 0,17 mg/L pour P). La concentration en nitrates augmente en solution avec le temps tandis que la concentrations en chlorures sont stables.

Le carbone organique dissous (COD) augmente légèrement durant les premiers temps de contact puis, se stabilise autour de 12 mg/L (résultats non présentés). Le carbone inorganique augmente significativement avec le temps de contact. La figure 6.2 présente l'évolution du carbone inorganique et du calcium entre 1 et 1050 heures. Ce graphique suggère que malgré un comportement globalement stationnaire entre 1 et 215 heures, cet élément aurait tout de même une évolution cinétique.

Par ailleurs, il a été possible de quantifier les contaminants mobiles tels le zinc et le cadmium et, dans une moindre mesure, le cuivre. Le plomb, quant à lui, a été dosé en très faible quantité (0 à 4 ppb), par absorption atomique.

Les concentrations en zinc et en cadmium sont bien corrélées mais d'un ordre de grandeur différent (Fig. 6.1). Elles augmentent durant les 12 premières heures, puis diminuent légèrement

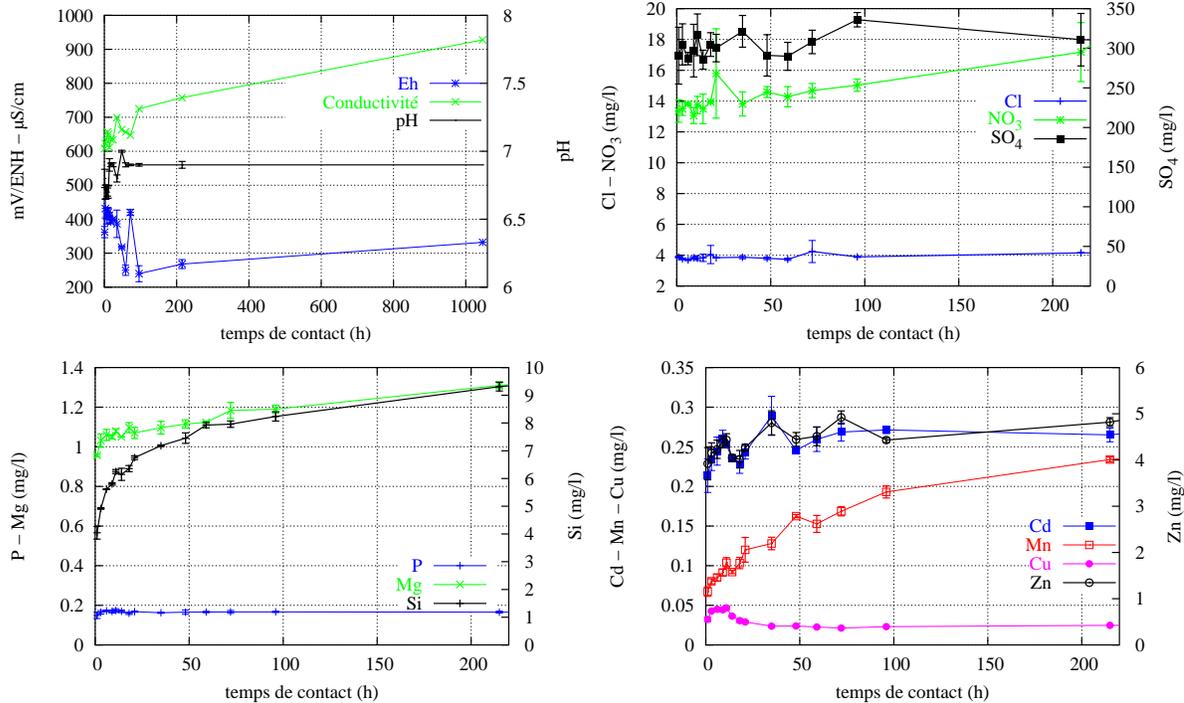


FIG. 6.1 – Évolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations dans les lixiviats au cours de l'essai de désorption cinétique en batch.

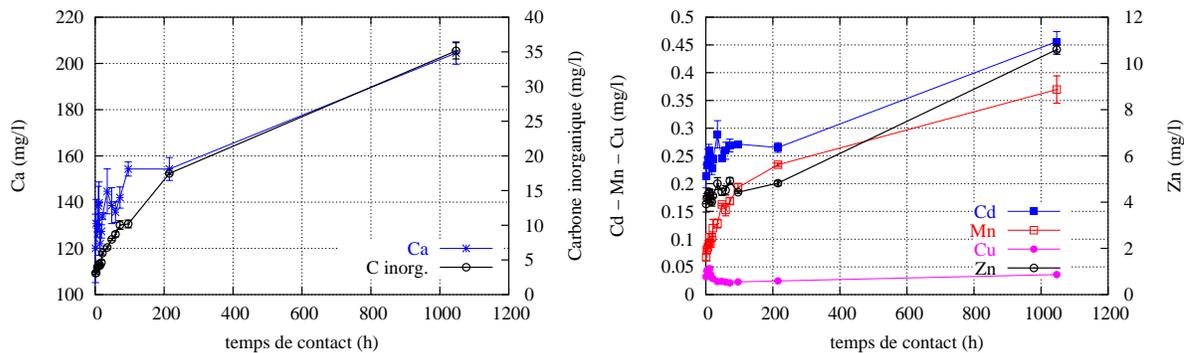


FIG. 6.2 – Évolution des concentrations en calcium et en carbone inorganique (à gauche) et en métaux (à droite) dans les lixiviats au cours de l'essai de désorption cinétique en batch (Entre 1 et 1050 heures de contact).

pour se stabiliser après 48 heures autour de 0,25 mg/L pour le cadmium et de 4,5 mg/L pour le zinc. Malgré une apparente stabilité des teneurs entre 1 et 215 heures de contact (Fig. 6.1), les concentrations de ces métaux augmentent dans l'essai porté à 1050 heures (Fig.6.2).

Le manganèse en solution augmente avec le temps, de façon comparable aux carbonates. Sa mise en solution est vraisemblablement cinétique. Le cuivre est stable autour de 40 µg/L, mis à part un léger pic de désorption durant les 12 premières heures de contact. On note que ce pic est observé pour tous les éléments.

Discussion sur l'essai cinétique de désorption

Ce type d'essai permet d'évaluer l'évolution des concentrations des différents éléments mobilisés lors de la lixiviation à l'eau, en fonction du temps. Ainsi, l'augmentation des concentrations en carbonates et en silicates en solution suggère une dissolution cinétique des phases minérales associées. Effectivement, l'essai porté à 1050 heures confirme la dissolution cinétique, puisque le calcium, le carbone inorganique et le manganèse continuent d'augmenter en solution (Fig. 6.2).

La présence de calcium et de sulfates en proportion équimolaire dès les premiers temps de contact suggère la dissolution d'une phase commune à ces deux éléments, probablement celle du gypse qui a été identifié par analyse de la diffraction des rayons X. Le calcium augmente ensuite avec le temps, se rapprochant du comportement du carbone inorganique. Ceci suggère que ces éléments en solution pourraient être contrôlés par la dissolution cinétique d'un carbonate de calcium, notamment la calcite. Ainsi, entre 215 et 1050 heures, le carbone inorganique augmente de +1,48 mmol/L (17,6 mg/L), et le calcium augmente en solution de +1,25 mmol/L (50 mg/L). La plus forte augmentation du carbone inorganique en solution suggère, soit le piégeage (fixation ou précipitation) de calcium après sa mise en solution, soit une seconde source de carbone. Par exemple, la dissolution d'autres carbonates telle que la dolomie. Cependant, le magnésium mis en solution devrait être plus important. On peut également envisager un dégazage de CO₂ dû à la respiration microbienne.

Les concentrations en silicium permettent d'envisager la dissolution cinétique du quartz ou d'un silicate.

Le manganèse suit une évolution comparable à celle des carbonates en solution. Il pourrait être associé au système des carbonates, soit associé à la calcite, soit présent sous forme de rhodochrosite (MnCO₃). Cette phase a déjà été observée dans des sédiments de curage par Tack et al. (1996). C'est un composé stable dans les environnements réduits riches en CO₂. Dans les environnements oxydés, les hydroxydes de manganèse sont thermodynamiquement les formes les plus stables. Cependant, la conversion des carbonates de manganèse, inclus dans une phase solide, en hydroxydes, lors de l'oxydation des sédiments, est très lente (Tack et al., 1996). Toutefois, la possibilité que le manganèse soit mobilisé suite à la dissolution d'un oxyde de manganèse n'est pas exclue.

Cet essai confirme que le temps de contact entre la solution et le sédiment est un facteur à prendre en compte dans la suite de cette étude.

Les concentrations en solution en zinc, cadmium et calcium sont fortement corrélées tout au long de l'essai. Alors que les concentrations de ces trois éléments semblaient avoir atteint un plateau entre 1 et 215 heures, une augmentation a été observée après 1050 heures de contact. Comme suggéré auparavant, la concentration en calcium a augmenté de façon à atteindre l'équivalent de 0,005 M (200 mg/L), suite à la dissolution de la calcite. Le zinc et le cadmium pourraient également augmenter en solution en raison de la dissolution de phases porteuses.

Par ailleurs, les extractions sélectives simples ont montré qu'une grande proportion de ces métaux était disponible sous forme échangeable et rapidement soluble (Quevauviller, 1998) (Tab. 5.8, page 79). Ainsi, la figure 6.3 présente la comparaison entre les teneurs en solution après 1050 h d'essai cinétique et celles résultant des extractions simples (Ca(NO₃)₂ à 0,01 M).

Ces résultats montrent que les concentrations en zinc dosées dans le lixiviat sont comparables à la fraction échangeable estimée après extraction au Ca(NO₃)₂. Pour le cadmium, une partie seulement est mobilisée dans le batch. Ceci s'expliquerait par une teneur en calcium dans le lixiviat inférieure à celle imposée lors de l'extraction simple (0,005 M vs 0,01 M). Ainsi, tout

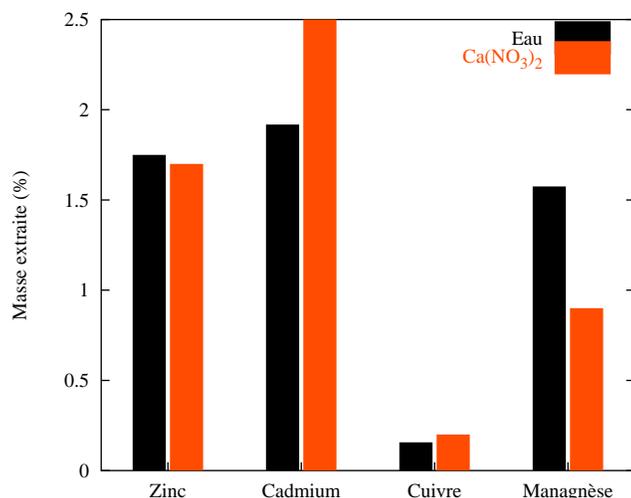


FIG. 6.3 – Comparaison entre les fractions de zinc, de cadmium, de manganèse et de cuivre extraites dans les batchs après 1050 heures de contact et les fractions mobilisées après extraction simple au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M - L/S = 10).

le cadmium remobilisé dans le batch proviendrait des fractions échangeables et rapidement solubles. Cette différence de concentration ne semble pas avoir d'influence sur le zinc. Or, si l'on fait l'analogie entre le zinc et le cadmium, celui-ci devrait également être moins remobilisé lors de l'essai cinétique que lors des extractions simples. Il se peut donc que le zinc soit présent sous forme échangeable mais également sous une seconde forme dont la disponibilité serait soumise à un facteur cinétique.

Pour le manganèse, la quantité extraite dans le batch est supérieure à celle remobilisée lors de l'extraction simple. Ceci est cohérent avec le fait que le manganèse présent en solution dans l'essai de lixiviation a une seconde origine. Une partie serait échangeable, tandis que l'autre fraction serait contrôlée par la dissolution cinétique d'une phase manganifère, comme suggéré précédemment.

Chaque essai a été réalisé en triplicats. La reproductibilité des essais est correcte comme le montre le tableau 6.1, vraisemblablement grâce à une prise d'essai (10 g) adaptée à ce type de matériel.

6.1.3 Lixiviation en cascade

Le protocole de lixiviation en cascade, ou "flush", permet de suivre la désorption des métaux en fonction de la quantité de liquide mise en contact avec l'échantillon. Contrairement au batch, le réacteur fonctionne en système ouvert. Toutes les 24 heures, une fraction du lixiviat est remplacée par une nouvelle fraction d'eau déminéralisée. Ce type d'essai permet donc de simuler le renouvellement de la solution lixiviante. Le rapport L/S de 10 dans le réacteur est constant pendant toute l'expérience. A chaque étape, la quantité de métaux lixiviés en fonction du volume cumulé ayant été mis en contact avec le sédiment peut être déterminée.

Ce type d'essai présente deux intérêts. Pour l'expérimentateur, les essais en flush permettent une première approche des essais dynamiques, classiquement réalisés en colonne. L'avantage

Temps (h)		Cl-	NO3-	So4 2-	COD	C inorg	P	Mg	Si	Ca	Na	K	Zn	Cd	Cu	Mn
1	moyenne	3,88	13,36	290,67	9,65	3,09	0,15	4,04	0,96	120,00	2,98	2,73	3,92	0,21	0,03	0,07
	coeff. var. (%)	1,36	5,46	12,33	10,05	4,85	10,55	5,72	0,63	12,33	1,78	4,22	8,87	9,93	8,93	8,95
3	moyenne	3,76	13,50	304,83	11,58	3,14	0,16	4,92	1,03	130,67	3,02	2,99	4,15	0,23	0,04	0,08
	coeff. var. (%)	1,60	3,21	8,53	3,48	5,42	5,24	0,61	3,28	8,04	2,89	1,34	5,28	5,84	1,35	4,00
6	moyenne	3,70	13,82	287,00	11,97	3,93	0,17	1,06	5,62	128,50	3,06	2,78	4,23	0,24	0,05	0,09
	coeff. var. (%)	1,53	0,61	2,71	1,83	5,04	2,47	2,67	0,13	2,75	0,69	1,78	4,68	7,23	3,14	4,99
9	moyenne	3,83	13,06	297,00	12,41	4,22	0,17	1,05	5,80	138,33	3,02	2,74	4,39	0,26	0,04	0,09
	coeff. var. (%)	2,17	3,98	11,16	2,94	8,48	4,14	0,95	0,80	6,15	1,06	1,17	2,85	4,16	4,70	4,42
11	moyenne	3,80	13,74	317,00	13,02	4,42	0,17	1,08	6,25	139,67	3,05	2,71	4,44	0,25	0,05	0,10
	coeff. var. (%)	3,45	4,13	8,30	2,68	4,21	5,11	0,93	1,15	6,50	2,41	0,98	2,98	3,56	4,95	6,28
14	moyenne	3,83	13,49	285,67	12,82	4,21	0,17	1,05	6,15	122,00	2,99	2,86	4,05	0,24	0,04	0,09
	coeff. var. (%)	6,24	7,15	4,20	3,82	5,12	3,92	0,00	3,58	4,10	0,19	3,32	1,82	1,28	3,18	2,17
18	moyenne	4,04	13,95	304,67	12,67	4,63	0,16	1,10	6,36	127,33	3,04	2,93	4,02	0,23	0,03	0,10
	coeff. var. (%)	14,58	0,58	4,90	6,74	7,02	3,46	2,29	1,75	2,27	0,76	2,61	4,74	4,74	7,53	6,87
24	moyenne	3,84	15,79	300,25	12,38	5,98	0,17	1,07	6,75	134,00	2,99	2,59	4,27	0,24	0,03	0,12
	coeff. var. (%)	0,00	18,36	5,77	0,11	3,91	1,68	2,64	1,05	1,06	0,95	0,82	1,66	3,49	4,88	12,96
35	moyenne	3,87	13,81	321,33	12,19	6,80	0,16	1,10	7,18	144,67	3,09	2,85	4,80	0,29	0,02	0,13
	coeff. var. (%)	2,55	5,66	6,24	4,52	3,15	1,55	2,93	0,42	6,71	1,98	1,86	5,41	8,53	2,44	6,20
48	moyenne	3,80	14,59	291,00	13,24	7,96	0,17	1,12	7,46	138,50	3,02	2,71	4,45	0,25	0,02	0,16
	coeff. var. (%)	2,23	2,42	8,99	12,28	2,04	6,41	1,90	2,56	5,62	1,87	3,65	3,34	5,30	5,89	1,31
59	moyenne	3,73	14,28	289,83	13,19	8,70	0,17	1,12	7,92	135,67	3,05	2,78	4,51	0,26	0,02	0,15
	coeff. var. (%)	2,03	4,61	6,10	4,11	4,21	2,09	0,51	1,21	3,32	0,95	1,65	4,49	5,90	2,55	7,00
72	moyenne	4,24	14,68	308,00	12,69	10,03	0,17	1,18	7,96	142,00	3,11	2,98	4,92	0,27	0,02	0,17
	coeff. var. (%)	16,88	3,12	4,81	5,01	6,05	4,42	3,42	1,45	3,23	1,45	2,52	2,85	4,28	5,41	3,47
96	moyenne	3,89	15,03	336,00	13,63	10,19	0,17	1,19	8,24	154,33	3,06	3,32	4,43	0,27	0,02	0,19
	coeff. var. (%)	1,07	2,67	2,72	5,83	5,50	1,93	1,68	2,04	1,98	0,50	3,82	1,19	1,74	0,00	3,91
215	moyenne	4,15	17,17	310,83	15,47	17,46	0,17	1,31	9,31	154,33	1,55	3,36	4,82	0,27	0,02	0,23
	coeff. var. (%)	0,28	11,14	10,64	7,53	0,89	2,86	1,32	1,72	3,20		0,79	1,98	3,29	2,34	1,28

TAB. 6.1 – Concentrations moyennes (mg/L) mesurées et coefficients de variation (%) entre les triplicats lors de l'essai cinétique en batch.

des essais en flush par rapport à ceux en colonne est qu'ils demandent moins de matériel et qu'ils sont plus rapides à mettre en œuvre. Dans cette étude, la comparaison entre les essais dynamiques en flush et en colonne permettra de valider ou non, l'analogie entre ces deux types d'essais. Pour le modélisateur, les données obtenues en flush permettent un premier calage du modèle en conditions dynamiques en s'affranchissant des processus de convection-dispersion qui interviennent lors de la percolation en colonne.

Résultats

Lors de cet essai, 5/6 de la solution sont remplacés par de l'eau déminéralisée à chaque étape. Le tableau 6.2 présente les ratio liquide/solide correspondant à chacune des onze étapes de la lixiviation en cascade. Lors du renouvellement de la solution, la qualité de l'eau en contact avec le sédiment est perturbée et les paramètres physico-chimiques peuvent évoluer (Fig. 6.4). Le paramètre le plus sensible au renouvellement est la conductivité qui diminue très rapidement lors des premières étapes. Au cours de l'essai, le pH augmente légèrement de 7,1 à 7,6 durant les premières étapes. Le potentiel d'oxydoréduction, voisin de 330 mV/ENH au début de l'expérience, diminue (230 mV/ENH) puis réaugmente sur la fin de l'essai, mais ces mesures sont peu significatives car prises sous atmosphère non contrôlée.

La première étape est l'équivalent de l'essai de désorption après 24 heures de contact. Les concentrations en éléments dissous mesurées sont comparables à celle obtenues au cours de

Étape	Volume cumulé (mL)	L/S cumulé
1	60	10
2	110	18,3
3	160	26,6
4	210	35
5	260	43,3
6	320	53,3
7	370	61,6
8	420	70
9	470	78,3
10	520	86,6
11	570	95

TAB. 6.2 – Étapes de l'essai de lixiviation en cascade.

l'essai statique, par exemple 150 mg/L de calcium vs. 134 mg/L et 340 mg/L de sulfates vs. 300 mg/L. Les concentrations en zinc, cadmium et manganèse sont également comparables.

Puis, avec le renouvellement de la solution les concentrations diminuent rapidement après les deux étapes suivantes pour se stabiliser autour de 8,5 mg/L pour le calcium, 0,1 mg/L pour le magnésium (Fig. 6.4). Les nitrates et les sulfates ont également ce comportement, les nitrates disparaissent en solution tandis que les sulfates se stabilisent autour de 5 mg/L. A l'inverse, la silice en phase aqueuse diminue de façon linéaire. Le carbone inorganique augmente légèrement avec le nombre d'étapes tandis que le carbone organique diminue (Fig. 6.4). Par contre, les teneurs en phosphore total augmentent significativement au cours des premières étapes pour atteindre des valeurs de l'ordre de 0,6 mg/L avant de diminuer sur la fin.

Le cadmium, le zinc et le manganèse (Fig. 6.4) ont le même comportement que le calcium et les sulfates. Leur concentration en solution décroît très rapidement durant les trois premières étapes pour se stabiliser autour de 0,8 mg/L pour le zinc, 0,03 mg/L pour le cadmium et 0,015 mg/L pour le manganèse.

Contrairement aux essais de désorption en batch, au cours de la lixiviation en cascade, de l'arsenic, du fer et du plomb sont progressivement mobilisés (Fig. 6.4). On observe également l'augmentation de leurs concentrations pendant les premières étapes conjointement au pH. Elles atteignent des valeurs de l'ordre de 1,5 mg/L pour le fer, 0,1 mg/L pour le plomb, 40 µg/L pour l'arsenic. Elles diminuent ensuite progressivement lors des dernières étapes. Le phénomène d'appauvrissement de la solution est beaucoup plus lent que lors du lessivage des éléments facilement disponibles, comme le zinc ou le cadmium.

Le cuivre décroît en solution entre la première et la seconde étape, de manière comparable aux éléments facilement mobilisables et au carbone organique dissous. Puis, il augmente en solution comme le fer et l'arsenic.

Discussion sur l'essai de lixiviation en cascade

Dans cet essai, où la solution est renouvelée régulièrement, une évolution de la chimie des lixiviats a été observée au cours des étapes successives. La première étape de l'essai, correspond bien évidemment à une lixiviation à l'eau du sédiment pour un rapport L/S de 10 et un temps de contact de 24 heures. Les éléments en solution sont donc présents en quantités similaires dans

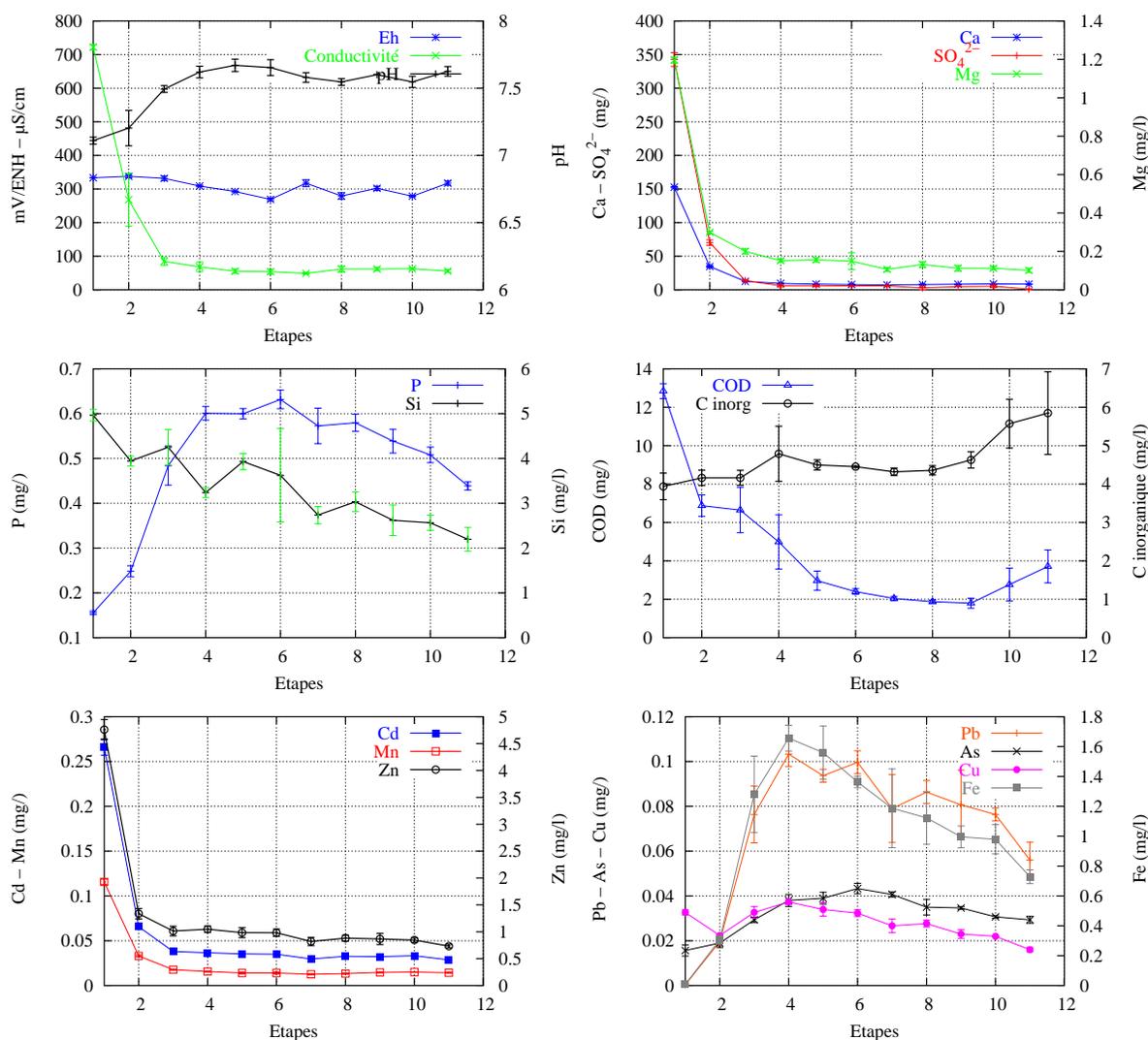


FIG. 6.4 – Évolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations dans les lixiviats au cours de la lixiviation en cascade.

les deux essais réalisés. Au cours des étapes successives, la diminution rapide des concentrations de certains éléments en solution, s'explique par le renouvellement de la solution lixiviante. Un stock d'éléments facilement solubles est mis en solution lors de la première étape, puis les concentrations sont diluées du fait du renouvellement de la solution, sans apport du solide pour remplacer les éléments prélevés. C'est notamment le cas du calcium et des sulfates.

Les éléments, dont la mise en solution se fait à chaque étape, ne présentent pas cette décroissance. Par exemple, le carbone inorganique pour lequel la dissolution cinétique a été mise en évidence au cours de l'essai de désorption cinétique. Ainsi, les carbonates en solution sont, à chaque étape, contrôlés par le temps de contact et la vitesse de dissolution de la calcite.

Après la troisième étape, les concentrations en solution des éléments majeurs sont stables. Cela indique que les quantités mises en solution durant chaque étape sont, soit contrôlées par les constantes thermodynamiques, soit par la vitesse de dissolution des phases qui les contrôlent

i.e. le temps de contact. Les essais cinétiques ont mis en évidence le rôle de la dissolution cinétique sur les concentrations en calcium et en manganèse ce qui permet de retenir la seconde hypothèse pour ces éléments.

On observe cependant une augmentation des teneurs en carbonates en solution avec les étapes. Ceci pourrait être expliqué par un apport de $\text{CO}_2(\text{g})$ croissant du fait de l'activité biologique stimulée suite à la remise en eau du sédiment.

La silice a un comportement intermédiaire, sa concentration diminue en solution mais plus lentement que les éléments majeurs tel le calcium. Ceci peut s'interpréter comme une origine double, une mise en solution rapide lors de la première étape, par exemple, sous forme de colloïdes. Ceux-ci sont progressivement épuisés lors du renouvellement de la solution, puis, une seconde source, contrôlée cinétiquement comme illustré par l'essai cinétique de désorption, deviendrait dominante.

Au cours des trois premières étapes, l'augmentation du pH (7,1 à 7,5) peut modifier les conditions d'équilibre de certains minéraux et, par exemple, entraîner la précipitation de métaux tels le zinc et le cadmium. Pour le zinc, le diagramme Eh-pH (Fig. 6.5) indique que pour des pH supérieurs à 6,8, l'hopéite, un phosphate de zinc, est stable. En l'absence de précipitation de phosphates, l'hydrozincite est stable dans ce système pour des pH supérieurs à 7,6 et l'otavite pour des pH supérieurs à 7,9 (Fig. 6.5). Par ailleurs, en présence de fer, de la ferrite zincifère peut précipiter. Ainsi, ces phases et l'évolution du pH, qui ne dépasse pas 7,5, n'expliquent pas l'évolution conjointe de ces trois métaux. Ce serait l'épuisement des éléments facilement disponibles qui serait responsable des diminutions des concentrations. L'épuisement rapide des éléments facilement disponibles a également été observé par Tack et al. (1999) pour le cadmium et le zinc. Les auteurs ont réalisé sur des sédiments de curage déposés sur un sol, un essai de lixiviation en cascade à pH 4 et concluent sur un lessivage rapide de la fraction facilement soluble puis une faible, mais stable, mobilisation des métaux à des concentrations ne représentant pas de risque pour l'environnement.

Outre un contrôle de la dissolution d'une phase manganifère par la cinétique, cet élément est très fortement remobilisé lors de la première étape tout comme le zinc et le cadmium. Pour

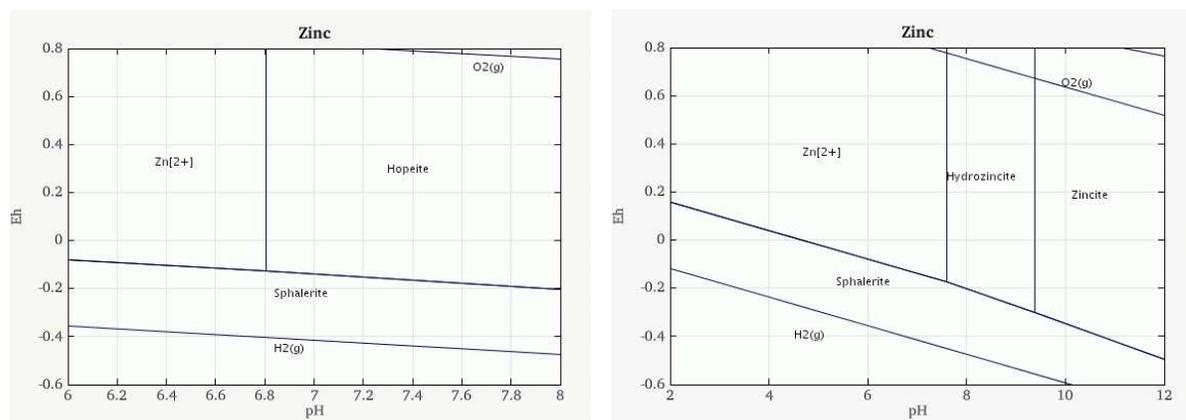


FIG. 6.5 – Diagramme Eh-pH du zinc avec précipitation d'hopéite (à gauche) et sans précipitation d'hopéite (à droite) lors de la seconde étape de la lixiviation en cascade ($\text{Zn} : 2,1 \times 10^{-5}$; $\text{Cd} : 6,4 \times 10^{-7}$; $\text{Mn} : 5,5 \times 10^{-7}$; $\text{Fe} : 5,7 \times 10^{-6}$; $\text{SiO}_2(\text{aq}) : 1,4 \times 10^{-4}$; $\text{Ca} : 8,9 \times 10^{-4}$; $\text{SO}_4^{2-} : 7,4 \times 10^{-5}$; $\text{HCO}_3^- : 3,3 \times 10^{-4}$; $\text{HPO}_4^- : 8,2 \times 10^{-4}$).

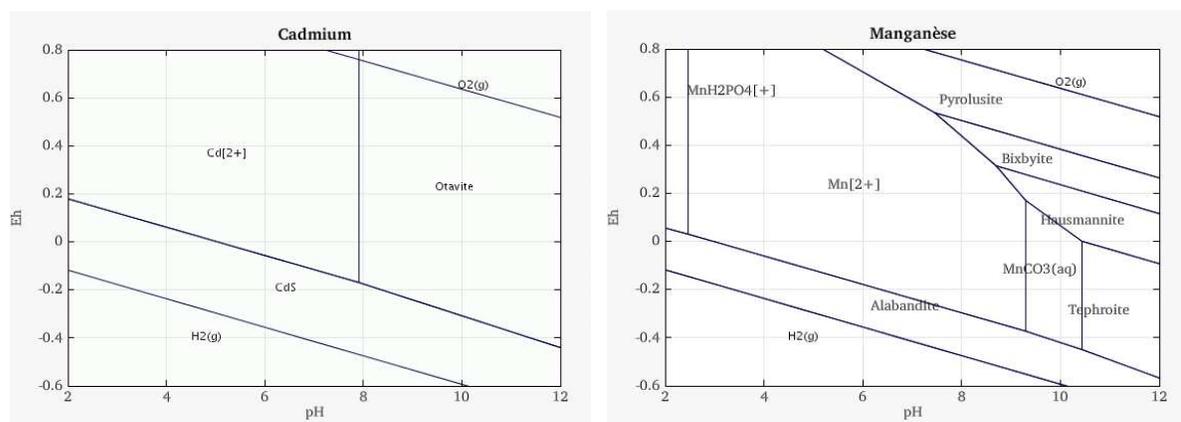


FIG. 6.6 – Diagramme Eh-pH du cadmium (à gauche) et du manganèse (à droite) lors de la seconde étape de flush ($Mn : 5,5 \times 10^{-7}$; $Fe : 5,7 \times 10^{-6}$; $Zn : 2 \times 10^{-5}$; $SiO_2(aq) : 1,4 \times 10^{-4}$; $Ca : 8,9 \times 10^{-4}$; $SO_4^{2-} : 7,4 \times 10^{-5}$; $HCO_3^- : 3,3 \times 10^{-4}$; $HPO_4^- : 8,2 \times 10^{-4}$).

la gamme de pH observée, Mn^{2+} est stable en solution. Ainsi, la hausse de pH ne semble pas conduire à une précipitation du manganèse (Fig. 6.6).

En contre partie à la baisse des éléments majeurs en solution, le fer et l'arsenic apparaissent en solution pour devenir les éléments traces dominants. Alors que ces éléments ne sont pas mobilisés dans l'essai cinétique, le renouvellement de la solution ferait intervenir de nouveaux mécanismes. La légère augmentation du pH ainsi que la forte baisse de la force ionique de la solution ont certainement des conséquences sur ces mobilisations. Le rôle du potentiel d'oxydo-réduction, dont la diminution entraînerait la déstabilisation des oxydes de fer et la mise en solution de l'arsenic associé, peut être évoqué. Toutefois, l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction au cours de l'essai ne semble pas significative. Toutes les 24 heures, la solution est renouvelée et le réacteur ouvert, ainsi une baisse du potentiel d'oxydo-réduction suffisante pour réduire le Fe(III) en Fe(II) semble peu probable au cours de ce type d'essai. D'autre part, cette évolution aurait du se produire également durant l'essai cinétique de désorption au cours duquel la solution est maintenue en réacteur fermé plus de 1000 heures, cependant le fer et l'arsenic n'ont pas été remobilisés. On reviendra par la suite sur la mobilisation de ces éléments.

6.2 Essais de perco-lixiviation à l'eau

Les essais de lixiviation en colonne permettent d'appréhender les mécanismes de lixiviation dans des conditions plus proches de celles *in situ*. Contrairement aux essais en batch, où la lixiviation s'effectue sur un sédiment mis en suspension, dans les essais en colonne, la solution percole au sein d'un matériel structuré. Le rapport liquide-solide est plus faible et les mécanismes de convection, dispersion et diffusion sont pris en compte. Le transport des particules est également soumis aux mécanismes de filtration par les pores du milieu (de Marsily, 1994).

Au cours des essais de perco-lixiviation, pour des vitesses de percolation suffisamment lentes, la mise en solution des sels, des complexes solubles et des colloïdes est contrôlée par les équilibres thermodynamiques sous l'influence de la cinétique des réactions plutôt que par la cinétique induite par l'hydrodynamique et également contrôlée par les vitesses de diffusion (Brannon et al., 1994; MATE, 2001).

Afin d'évaluer l'influence des alternances de phases hydromorphes et aérobies sur la qualité des lixiviats, trois séries de lixiviation en colonne ont été effectuées successivement sur un même sédiment. Chaque lixiviation est séparée de la suivante par une période de séchage du sédiment d'environ 2 mois.

6.2.1 Méthodologie

Dispositif expérimental

Tout comme le choix du rapport liquide/solide pour les essais en batch, le dimensionnement de la colonne est une étape à part entière. Compte-tenu de la faible perméabilité des sédiments et des faibles débits imposés, il est important de faire les essais sur de grands volumes afin de recueillir suffisamment de lixiviats. Par ailleurs, afin de prendre en compte des volumes de sédiments suffisants, il est important d'augmenter la section de la colonne afin de ne pas trop augmenter sa longueur qui contrôle directement les temps de séjour et la durée de l'expérience (Brannon et al., 1994; Blanchard, 2000).

Pour ces essais, une colonne en verre de chromatographie de 10 cm de diamètre, dont la hauteur est modulable de 0 à 30 cm, a été utilisée. A l'aide de frittés en bout de colonne, le fluide est distribué de façon homogène sur toute la section. A chaque extrémité, la colonne est équipée d'une grille de support et d'un filtre nylon de 10 μm . La mise en place du sédiment dans la colonne est une étape délicate; le remplissage doit être homogène et reproductible afin de contrôler les caractéristiques hydrodynamiques de la colonne. En effet, le degré de compaction et la taille des grains contrôlent la vitesse du fluide. Les zones contenant des grains trop fins ou trop compactés sont contournées par le flux et sont soumises à un régime plutôt difusif avec des temps de contact plus importants (European network, 1995). Environ 500 g de sédiment sont disposés dans la colonne ce qui représente une épaisseur de sédiment d'environ 6,5 cm. Le débit de saturation est très faible (0,15 mL/min) afin de permettre une humectation progressive du sédiment sec et d'éviter le colmatage. Au cours de l'essai, le flux est ascendant et le débit fixé à 0,25 mL/min. La pompe utilisée dans ces essais est une pompe de type HPLC (Alltech). Le débit est suivi par pesée des fractions collectées en sortie de colonne. Les lixiviats sont recueillis par fraction de 50 mL dans des tubes en polypropylène, grâce à un collecteur de fraction (Gilson 201). Les paramètres physico-chimiques des lixiviats sont régulièrement mesurés et les lixiviats sont conditionnés et stockés à 4 °C avant analyse de manière comparable aux essais en batch.



Caractéristiques hydrodynamiques

Comme analogue à une eau pluviale à faibles teneurs en ions percolant au sein du sédiment, de l'eau déminéralisée a été injectée. Le débit choisi doit être en accord avec les réactions cinétiques susceptibles d'avoir lieu dans les sédiments et doit être comparable aux débits observés sur le terrain. De plus, si le débit est trop rapide il peut y avoir des perturbations de la structure du milieu et le transport des micro-particules pourrait être favorisé. Préalablement à ces essais en

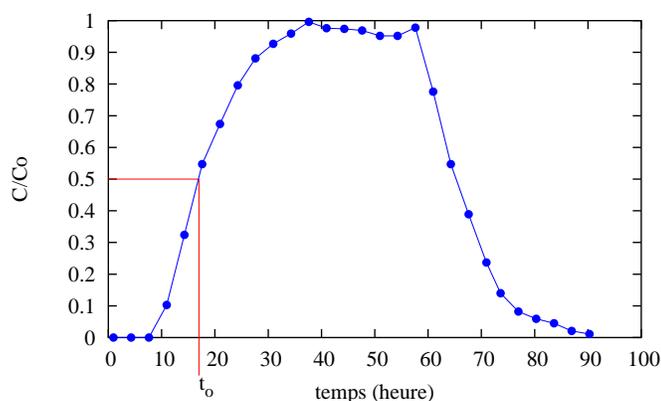


FIG. 6.7 – Exemple de courbe d'élution obtenue au cours d'un traçage lors d'un essai de perco-lixiviation (première lixiviation).

colonne, la perméabilité du matériel étudié avait été estimée expérimentalement par l'expérience de Darcy à $3,4 \pm 0,1 \times 10^{-5}$ m/s.

Afin de déterminer les propriétés hydrodynamiques du système, un traçage a été réalisé. Un traceur parfait est composé de molécules inertes et non réactives, ayant un comportement identique en tout point à celui de l'eau. Les seuls véritables traceurs sont les isotopes de l'eau : le deutérium et l'oxygène 18. Cependant leur emploi est onéreux et lourd. Aussi, les traceurs couramment utilisés sont des molécules anioniques, dont le comportement est supposé proche de l'eau, tels les ions NO_3^- , Br^- et I^- (Matera, 2001; Perdrix et al., 1998; Fevrier, 2001). Cependant, ces molécules n'étant pas neutres d'un point de vue électrique, elles peuvent subir des interactions électrostatiques avec les particules chargées du sol. De plus, en raison de leur rayon ionique, ces éléments peuvent subir un retard mécanique. Pour cette étude, les ions Br^- ont été retenus car le brome possède un rayon inférieur à celui des ions iodures.

Les traçages sont réalisés en fin d'essai afin de ne pas perturber l'élution des éléments pendant les premiers volumes de pores élués. La concentration en ion bromure est dosée par chromatographie ionique. La solution de bromure est injectée avec une concentration C_0 et avec le même débit que celui fixé pour l'essai (0,25 mL/min). Dans un premier traçage, 10 mg/L de brome ont été injectés sous forme de NaBr, puis pour des raisons analytiques les concentrations ont été augmentées à 20 mg/L pour les traçages suivants. Les ions sodium ne perturbent pas le milieu en raison de leur faible concentration. Le temps d'injection doit être suffisamment long afin d'atteindre un plateau de concentration C/C_0 égale à 1. La décroissance a également été suivie. La courbe d'élution, dont un exemple est présentée sur la figure 6.7, permet ensuite la détermination des propriétés hydrodynamiques du système.

Le volume de la colonne disponible pour l'écoulement est appelé volume de pores (V_p), tandis que le volume mort (V_{mort}) du dispositif expérimental correspond à l'ensemble des capillaires situés avant et après la colonne. Le volume réellement parcouru par le traceur, V_o , est déterminé graphiquement à partir de la courbe d'élution du traceur sur laquelle on détermine le temps de séjour moyen t_0 pour lequel $C/C_0 = 0,5$ (Fig. 6.7).

Connaissant le débit d'injection Q du traceur, le volume V_o qui correspond au volume réel est déterminé de la manière suivante :

$$V_o = t_0 \cdot Q$$

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
Q (mL/min)	0,246 ± 0,014	0,236 ± 0,011	0,251 ± 0,005
L hauteur de sed (cm)	6,6	6,8	6,5
masse sédiment sec (g)	513	489	468
V_p	190	200	196
V_{mort}	125	60	60
u (m.s ⁻¹)	$1,5 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-6}$
U (m.s ⁻¹)	$5,2 \times 10^{-7}$	5×10^{-7}	$5,25 \times 10^{-7}$
ω_c	0,44	0,40	0,38
Temps de séjour (h)	12,9	14,1	13,0
Durée de l'essai (h)	498	478	467

TAB. 6.3 – Grandeurs caractéristiques des colonnes de lixiviation

Afin de déterminer le volume de pores V_p , il faut corriger le volume V_o du volume mort :

$$V_p = V_o - V_{mort}$$

On peut ensuite déterminer la porosité cinématique du système, ω_c :

$$\omega_c = \frac{V_p}{V_t}$$

avec V_t : le volume total de la colonne.

La vitesse moyenne de pore, ou vitesse microscopique moyenne u , et la vitesse de filtration moyenne, ou vitesse de Darcy U , sont ainsi calculées :

$$u = \frac{L}{t_p} \quad \text{avec :} \quad t_p = \frac{V_p}{Q}$$

$$U = u\omega_c \quad \text{ou encore :} \quad U = \frac{Q}{S}$$

avec :

- L : la hauteur de phase solide
- t_p : le temps de séjour
- Q : le débit du fluide
- S : la section de la colonne

Le tableau 6.3 présente les grandeurs caractéristiques des trois essais de perco-lixiviation à l'eau réalisés dans cette étude. Les données obtenues sont présentées sous forme de courbe d'élution. Ces courbes représentent les différents paramètres et éléments suivis en fonction du volume de solution élué, V, ramené au volume de pore, V_p : [élément](mg/L) = f(V/ V_p).

6.2.2 Résultats des essais de perco-lixiviation

Suivi de la première lixiviation

Les premiers lixiviats ont des pH compris entre 6,8 et 7. Au cours de l'essai, le pH a légèrement augmenté pour atteindre 7,3. La conductivité est de 2300 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ dans le premier éluat puis

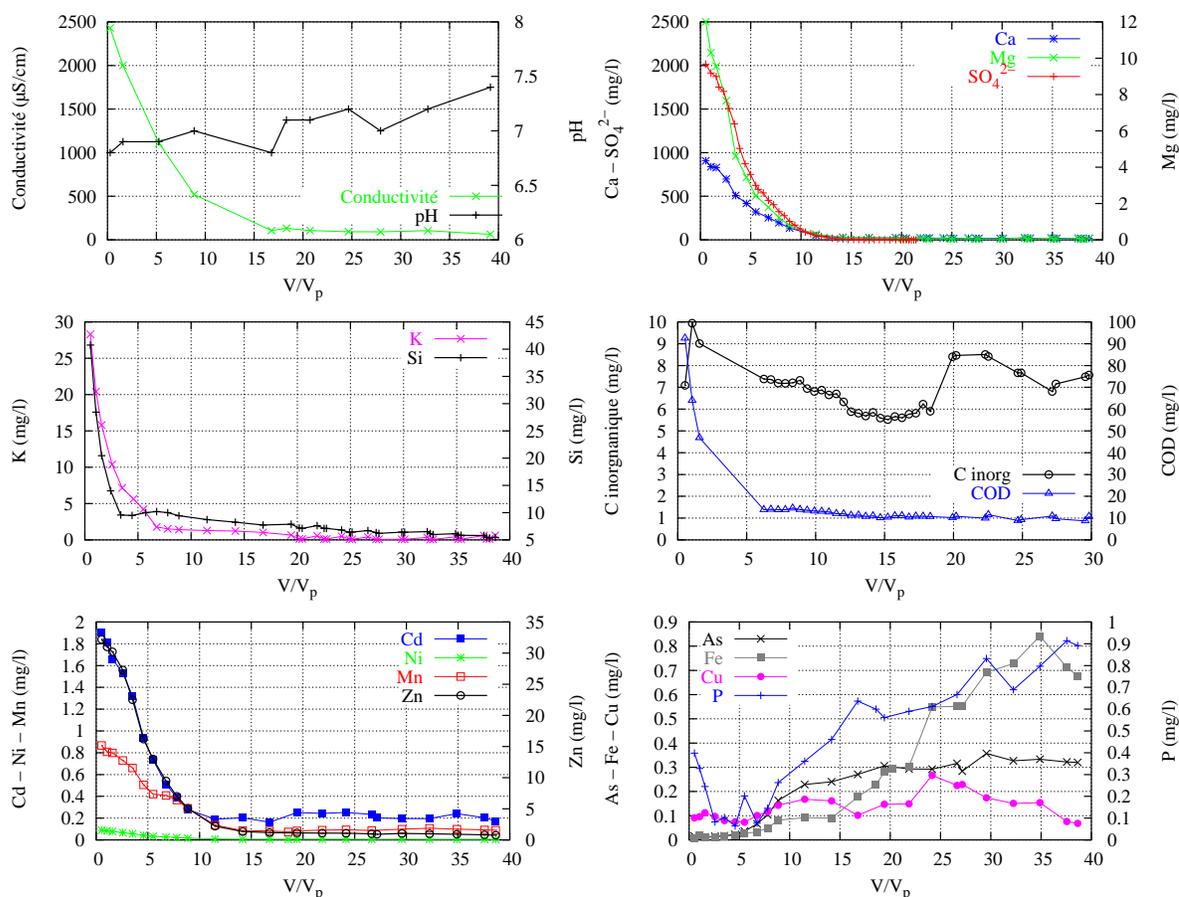


FIG. 6.8 – Évolutions des paramètres physico-chimiques et des concentrations dans les lixiviats au cours du premier essai de perco-lixiviation. Les données sont présentées en fonction du volume élué ramené au volume de pore, V/V_p .

elle diminue pour se stabiliser après 15 V_p aux environs de $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Aux incertitudes près de la mesure, le potentiel d'oxydoréduction semble diminuer au cours de l'essai (400 à 300 mV/ENH). Cependant, la collecte des lixiviats se fait par un système de goutte à goutte en contact avec l'atmosphère, ce qui permet l'oxygénation de la solution. La représentativité de la mesure est donc mise en question.

Les éléments majeurs (Ca, Na, K, Mg, SO₄) ainsi que le carbone organique dissous (COD) ont le même comportement (Fig 6.8). Leurs concentrations en solution décroissent fortement au cours des 10 premiers V_p puis se stabilisent (Tab. 6.4). Les éluats ne contiennent plus de sulfates après 20 V_p .

La silice a un comportement légèrement différent. Sa concentration décroît rapidement durant les 4 premiers V_p , puis la diminution est plus lente sur la fin de l'essai. Le carbone inorganique en solution est relativement stable tout au long de l'essai (Fig. 6.8). La concentration en phosphore diminue pendant les 3 premiers V_p , puis augmente dans une seconde phase (Fig. 6.8).

Le zinc, le cadmium, le manganèse ainsi que le nickel suivent le même comportement que les éléments majeurs (Fig. 6.8). Ils sont très concentrés dans les premiers lixiviats aux alentours de 32,2 mg/L, 1,9 mg/L, 0,86 mg/L et 90 μg/L respectivement. Leurs concentrations en solution

Concentrations (mg/L)	Ca	Na	K	Mg	Si	COD	C Inorg.
0,5 V_p	906	28,3	16	12	40,7	92,5	7,1
16,8 V_p	22,8	1,2	1,8	0,11	6,2	11	5,6
Concentrations (mg/L)	Zn	Cd	Mn	Fe	As	P	SO ₄ ²⁻
0,5 V_p	32,2	1,9	0,87	< LD	0,016	0,4	2016
16,8 V_p	1,2	0,16	0,08	0,17	0,27	0,64	2,8

TAB. 6.4 – Concentrations (mg/L) mesurées dans les lixiviats au cours de la première lixiviation

décroissent rapidement pendant les 10 premiers V_p puis se stabilisent aux environs de 1 mg/L, 0,2 mg/L, 0,1 mg/L et 5 μ g/L respectivement.

Le cuivre a un comportement différent, sa concentration est assez stable autour de 0,1 mg/L durant les 5 premiers V_p élués, puis elle augmente pour atteindre 0,26 mg/L avant de diminuer progressivement jusqu'à la fin de l'essai.

Absents dans les premiers lixiviats, l'arsenic et le fer apparaissent progressivement en solution pour devenir prédominants après 10 V_p (Fig.6.8). La concentration en arsenic croît dans un premier temps, jusqu'à 17 V_p puis se stabilise autour de 0,3 mg/L, tandis que le fer augmente jusqu'à 33 V_p , pour atteindre des concentrations de l'ordre de 0,8 mg/L. Sa concentration en solution diminue dans les deux dernières fractions analysées.

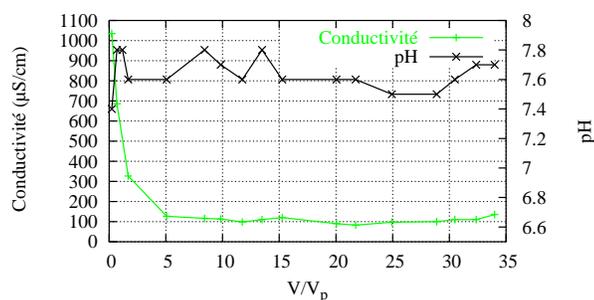
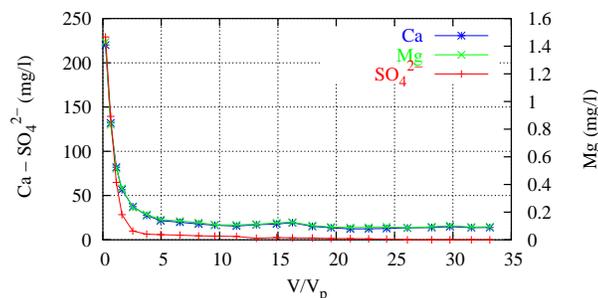
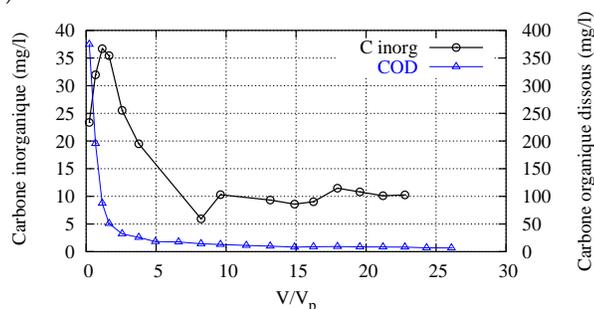
Suivi des deuxième et troisième lixiviations

La réalisation de lixiviations successives sur un même échantillon, a été entreprise afin d'évaluer le potentiel du sédiment à renouveler son pool d'éléments facilement mobilisables au cours d'une période de séchage.

Suite à la première lixiviation, le sédiment a été séché à 40 °C pendant 48 heures, puis conservé à température ambiante à l'abri de l'humidité pendant une période de deux mois. Il a ensuite été redispesé dans la colonne, selon le même protocole de remplissage et de saturation que pour le premier essai. Un second essai de perco-lixiviation a ensuite été réalisé. A la suite de celui-ci, le sédiment a été de nouveau séché, conservé deux mois selon le même protocole puis un troisième essai a été mis en place.

Les lixiviats de ces deux essais ont globalement montré les mêmes caractéristiques. Les premiers lixiviats élués ont une conductivité d'environ 1000 μ S.cm⁻¹ c'est-à-dire inférieure à celles de la première lixiviation (2500 μ S.cm⁻¹). La conductivité chute ensuite très rapidement pour se stabiliser comme dans le premier essai entre 100 et 200 μ S.cm⁻¹ après 4 V_p (Fig. 6.9). Dans le deuxième essai le pH est de 7,4 dans le premier éluat puis oscille entre 7,5 et 7,8. Tandis que dans le troisième essai, le pH est plus faible de 0,1 à 0,2 unité pH, il varie entre 7,3 et 7,5. Au cours de ces essais, le pH est légèrement plus élevé que lors de la première lixiviation. Le potentiel d'oxydo-réduction aux environs de 300 mV/ENH semble, comme dans le cas de la première lixiviation, tendre à la baisse mais sa mesure est remise en cause du fait de la collection des lixiviats à l'air libre.

Les teneurs en éléments majeurs, sulfates, calcium, magnésium dans les premiers lixiviats sont comparables dans les deuxième et troisième essais. Les teneurs sont beaucoup moins élevées comparées à celles du premier essai (220 mg/L vs 2015 mg/L pour les sulfates et 229 mg/L vs 906 mg/L pour le calcium) (Fig. 6.10). Par contre, dans ces deux essais, les lixiviats sont moins


 FIG. 6.9 – Évolution du pH et de la conductivité des lixiviats en fonction de V/V_p (seconde lixiviation)

 FIG. 6.10 – Évolution des concentrations en magnésium, calcium et sulfates dans les lixiviats en fonction V/V_p (seconde lixiviation).

 FIG. 6.11 – Évolution des concentrations en carbone inorganique et organique dissous dans les lixiviats en fonction V/V_p (seconde lixiviation).

concentrés et s'appauvrissent plus rapidement en éléments majeurs. Mais après 15 V_p écoulés les teneurs deviennent comparables dans les trois essais.

On constate que les premiers éluats s'enrichissent en carbone organique dissous au cours des essais successifs, respectivement 92,5 vs 375 vs 783 mg/L (Fig. 6.8 et 6.11). Après une phase de décroissance semblable à celle des éléments majeurs, les teneurs sont relativement constantes et comparables dans les trois essais. Il y a probablement production de carbone organique pendant l'expérience du fait de la croissance microbologique, puis au cours de la période de séchage, les micro-organismes meurent. Au cours de l'essai suivant, les matières organiques des organismes morts sont facilement disponibles et mises en solution par les premiers volumes de solution élués. On observe également une plus forte dissolution de carbone inorganique dans les premiers volumes élués au cours des essais successifs.

2ème Lixiviation Concentrations (mg/L)	0,23 V_p	15,3 V_p
Ca	220	17,9
Na	7,7	0,5
K	4,5	0,95
Mg	1,4	0,12
Si	32	5,8
COD	375	8,1
C Inorg.	23,4	8,6
SO ₄ ²⁻	229	2,5
Zn	8,7	1,1
Cd	0,39	0,18
Cu	0,12	0,06
Mn	0,97	0,1
Fe	0,04	0,12
As	0,04	0,16
P	1,2	0,47

3ème Lixiviation Concentrations (mg/L)	0,28 V_p	15,6 V_p
Ca	252	22,5
Na	8	0,1
K	7,5	1,1
Mg	2	0,14
Si	23	10,4
COD	783	16,3
C Inorg.	43,5	15,1
SO ₄ ²⁻	292	2,5
Zn	8,7	1,0
Cd	0,46	0,056
Cu	0,15	<
Mn	1,6	0,23
Fe	0,01	1,5
As	0,05	0,4
P	2	0,93

TAB. 6.5 – Concentrations mesurées (mg/L) dans les lixiviats au cours de la deuxième lixiviation (à 0,23 et 15,3 V_p) et de la troisième lixiviation (à 0,28 V_p et 15,6 V_p).

La silice en solution a un comportement comparable dans les trois essais, les teneurs diminuent rapidement puis se stabilisent à partir de 2 V_p élués, pour ensuite diminuer lentement pendant l'essai. On note cependant que pour les premiers lixiviats, la concentration en solution est décroissante avec les essais successifs, suggérant un épuisement progressif de la silice rapidement disponible. Par contre, dans la seconde phase de l'expérience, les teneurs en silice aqueuse sont équivalentes dans les trois essais. Il est probable que les concentrations sont alors contrôlées par la cinétique de dissolution de silicates, suggérée au cours de l'essai cinétique.

Dans le deuxième essai, les teneurs en sulfates deviennent inférieures à la limite de détection analytique après 25 V_p de façon similaire au premier essai. Par contre, dans le troisième essai, les concentrations en sulfates se stabilisent autour de 17 mg/L et ne disparaissent pas. L'origine de ces sulfates est incertaine, ils pourraient provenir de l'oxydation de sulfures disponibles dans le sédiment, en supposant que ce mécanisme ait été négligeable au cours des deux premières lixiviations, ou bien de la dissolution de minéraux sulfatés initialement stables.

Mobilisation des métaux

Dans une première période le zinc, le cadmium et le manganèse sont les métaux prédominants tandis que pendant la seconde période, ce sont le fer et l'arsenic qui prédominent (Fig. 6.12). Les amplitudes sont plus faibles, mais les deux phases sont bien distinctes. On distingue donc, comme dans l'essai de lixiviation en cascade, deux périodes pour lesquelles les lixiviats ont des compositions chimiques caractéristiques.

Le zinc, le cadmium, le manganèse et le nickel ont le même comportement que les éléments majeurs, leurs concentrations chutent rapidement dans les premiers volumes de pores élués puis se stabilisent. Comme les éléments majeurs, les concentrations en zinc et cadmium dans les premiers éluats sont comparables dans ces deux essais et les teneurs sont nettement inférieures à celles du premier essai. Dans l'essai 2, le cadmium a un comportement légèrement différent,

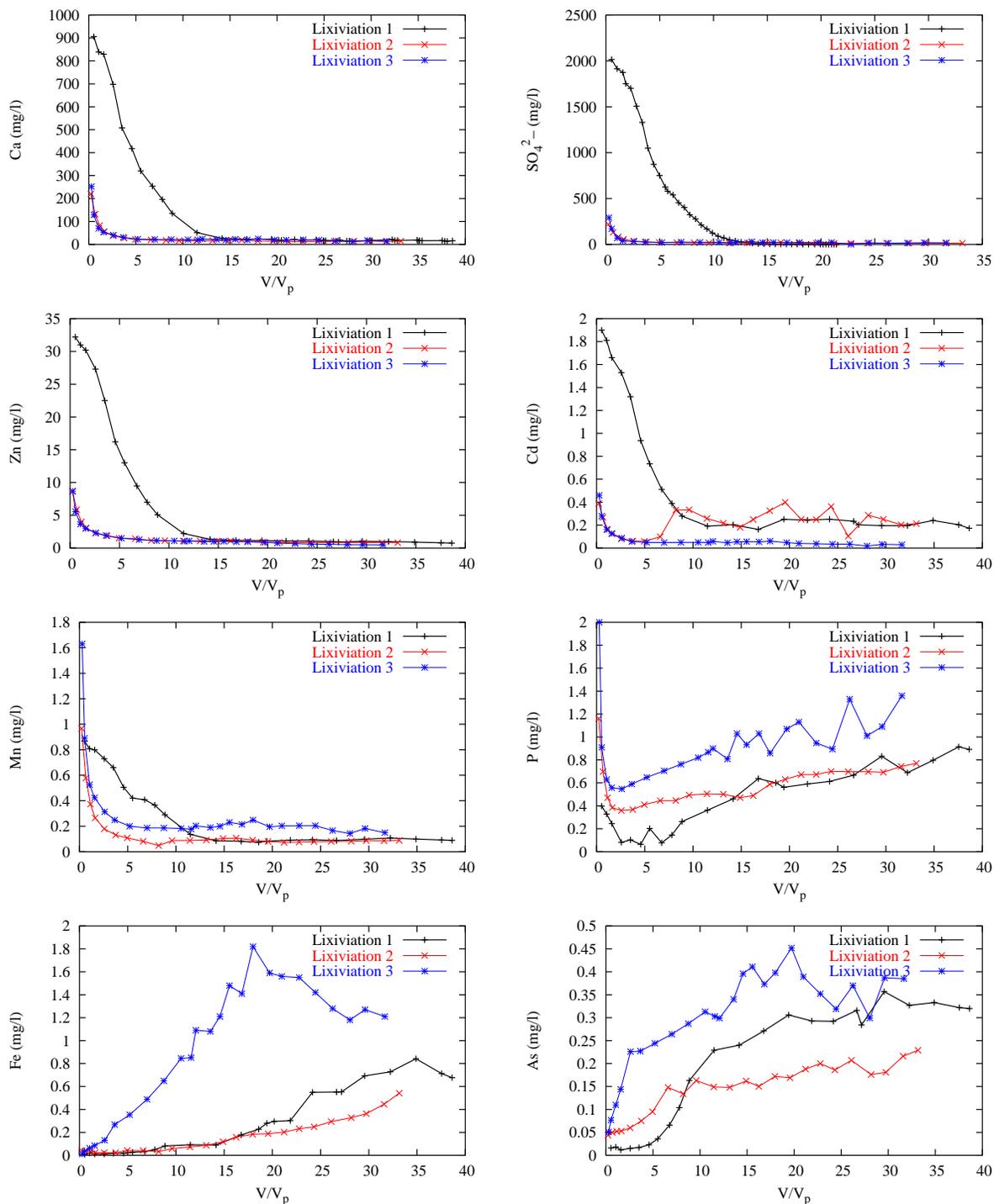


FIG. 6.12 – Évolution des concentrations dans les lixiviats en fonction du volume élué ramené au volume de pore pour les trois lixiviations.

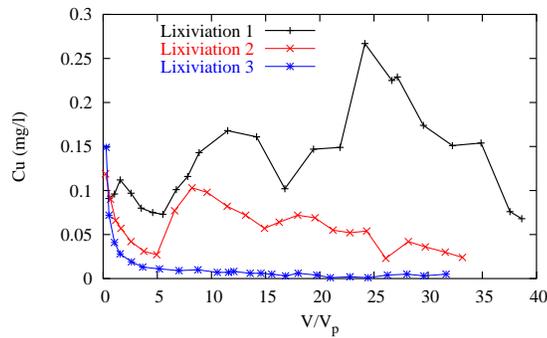


FIG. 6.13 – Évolution du cuivre en solution en fonction de V_p pendant les trois essais lixiviations.

puisqu'après $5 V_p$, sa concentration en solution réaugmente pour atteindre des teneurs similaires à celles du premier essai pour les mêmes V_p (de 0,06 à 0,3 mg/L), elle n'est alors plus corrélée au calcium, ni au zinc. Cette augmentation pourrait s'expliquer, si le cadmium mobilisé a une seconde origine. Son augmentation est associée à l'apparition du fer et de l'arsenic en solution, à partir de $5 V_p$ dans la deuxième lixiviation (Fig. 6.12). Le cadmium pourrait être contrôlé par une phase minérale, devenant négligeable dans la troisième lixiviation. Dans ce dernier essai, après la période de décroissance les teneurs en cadmium sont faibles (environ 0,03 mg/L) et il n'y a pas d'augmentation semblable à celle observé lors de la deuxième lixiviation.

La libération de manganèse en solution au cours des premiers volumes élués augmente avec le nombre de lixiviation. La source de manganèse contrôlée par la dissolution cinétique permettrait d'augmenter la fraction échangeable. Ainsi, on observe l'augmentation du manganèse échangeable au sein du sédiment et donc sa plus forte remobilisation au cours des lixiviations successives dans les premiers éluats riches en calcium. Et peut-être de ce fait dans la lixiviation 3, une plus grande mobilisation au cours de la totalité de l'essai. Cependant, il ne faut pas oublier la forte influence du potentiel d'oxydo-réduction sur la mobilisation du manganèse suite à la réduction des oxydes. Un état réducteur plus marqué dans le troisième essai, expliquerait la plus forte mobilisation du manganèse durant la seconde période.

Dans chaque essai, la seconde période se distingue aisément (Fig. 6.12). Les concentrations des éléments majeurs ont atteint une valeur stable tandis que le fer, l'arsenic et le phosphore augmentent en solution avec le volume de pore élué.

Lors du premier essai, les lixiviats contiennent plus de fer et d'arsenic que dans le deuxième. Cependant, dans le troisième essai, leurs concentrations dans les lixiviats sont supérieures. Les premier et deuxième essais ont été réalisés à des températures proches de 20°C , tandis que le troisième essai a été réalisé à des températures de l'ordre de 25°C (période estivale). Il est possible que pour cette gamme de température, celle-ci ait une influence sur les mécanismes, notamment microbiologique et favorise la mobilisation de l'arsenic et du fer. de plus, le milieu serait également plus réducteur favorisant la réduction des oxydes de fer et de manganèse.

Le cuivre a, dans ces essais, un comportement intermédiaire puisqu'il subit une baisse durant les premiers volumes élués comparables à celle du zinc, du cadmium et du manganèse, puis les teneurs réaugmentent entre 5 et $10 V_p$ élués comme le fer et l'arsenic et rediminuent lentement jusqu'à la fin de l'essai. Cette hausse des concentrations, après $5 V_p$ écoulés, a été observée dans les deux premiers essais. Dans le troisième essai, les teneurs sont trop faibles pour apprécier ces variations. On constate que les concentrations en cuivre sont plus élevées au cours du premier essai. Le stock de cuivre disponible semble s'épuiser au cours des lixiviations successives.

6.2.3 Caractérisation du sédiment après lixiviation

Après lixiviations, la colonne a été démontée sous atmosphère inerte afin de caractériser le sédiment. Suite à cette intense lixiviation le sédiment a évolué. La mesure du potentiel d'oxydoréduction a révélé le caractère réducteur du système (-20 mV/ENH), ceci confirme donc que le sédiment a évolué vers des conditions réductrices, probablement suite à la consommation d'oxygène en milieu hydromorphe. Afin de caractériser la répartition chimique des métaux, des extractions sélectives et des lixiviations en batch ont été effectuées sur le sédiment. Celui-ci a été conditionné sous atmosphère inerte en utilisant comme témoin le sédiment initial, c'est-à-dire n'ayant subi aucune lixiviation, déposé depuis 5 ans en condition oxydante.

Lixiviation en batch

Un essai de lixiviation à l'eau a été effectué sur une fraction du sédiment non lixiviée et sur le sédiment prélevé dans la colonne de lixiviation sans séchage préalable. Le protocole suivi est celui utilisé pour les essais cinétiques en batch (10 g de sédiment sec pour 100 mL de solution). Le temps de contact a été fixé à 100 h afin de prendre en compte les réactions cinétiques.

Cet essai a montré que les deux sédiments ont des propriétés différentes. Le pH a augmenté de 0,2 unité après lixiviation et la conductivité a fortement chuté (Tab. 6.6). Le potentiel d'oxydoréduction mesuré sous atmosphère non contrôlée est comparable.

Les quantités extraites en zinc, cadmium, manganèse ainsi qu'en calcium et potassium sont moins importantes dans le sédiment lessivé que dans le sédiment initial (Fig. 6.14). Les lixiviats obtenus sur le sédiment après lixiviation montrent un léger enrichissement en sodium. Ceci serait dû au traceur utilisé (NaBr).

Contrairement au sédiment initial, le sédiment lessivé relargue du fer ainsi que de l'arsenic, du phosphore et du cuivre en quantité supérieure (Fig. 6.14). La composition chimique de l'extrait est donc comparable aux lixiviats obtenus en sortie de colonne au cours de la seconde phase. De plus, de l'aluminium et du plomb sont également mobilisés alors qu'ils n'ont pas été observés en sortie de colonne. Au cours de la lixiviation en cascade, du plomb et de l'aluminium avaient été mobilisés. Cette caractéristique serait donc propre à l'extraction en batch.

Extraction simple au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Des extractions simples par une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,01M) ont été menées sur le sédiment initial et sur le sédiment après deux et trois lixiviations. Le protocole utilisé est décrit au chapitre 4.1.3 (page 59). Lorsque l'on compare les teneurs en éléments extraits sur les différents échantillons (Fig. 6.15), on constate que le zinc, le cadmium, le nickel et le cuivre sont plus mobiles dans le sédiment initial. Mais, après la deuxième et troisième lixiviation, les quantités

Sédiment	pH	Eh (mV/ENH)	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Sédiment initial	$7 \pm 0,03$	304 ± 8	792 ± 30
Après 3 lixiviations	$7,2 \pm 0,01$	318 ± 13	206 ± 13

TAB. 6.6 – Suivi des paramètres physico-chimiques des lixiviats (100 heures de contact) : Comparaison entre le sédiment initial et le sédiment ayant subi trois lixiviations.

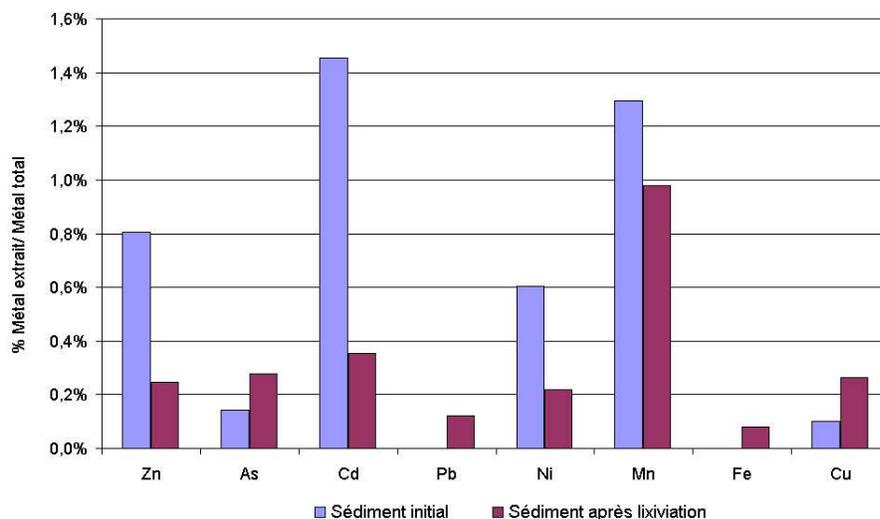


FIG. 6.14 – Comparaison entre les pourcentages de métaux extraits à l'eau entre le sédiment initial et le sédiment après 3 lixiviations.

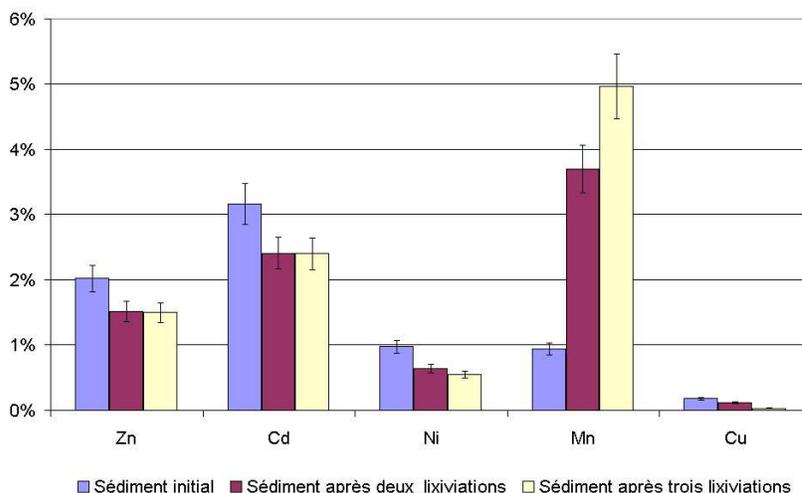


FIG. 6.15 – Extractions simples au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 M) : comparaison entre le sédiment initial et le sédiment ayant subi deux puis trois lixiviations.

extraites se maintiennent. A l'inverse, suite aux lixiviations successives, le manganèse est de plus en plus extrait.

Il apparaît donc que le stock échangeable en zinc et cadmium a diminué suite à la première lixiviation. Par contre, le stock échangeable du manganèse semble augmenter, ce qui est cohérent avec la dissolution d'une phase contenant du manganèse qui maintient cet élément en solution et dont une partie serait fixée par les sites d'échanges.

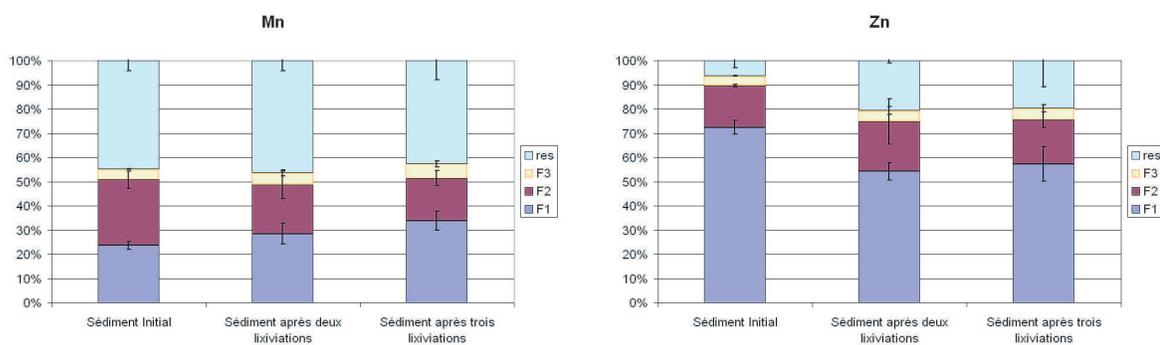


FIG. 6.16 – Évolution de la répartition du zinc et du manganèse entre les fractions acido-soluble (F1), réductible (F2), oxydable (F3) et résiduelle (res) après les lixiviations successives.

Extraction séquentielle

Des extractions sélectives séquentielles (BCR) ont été réalisées après les deux dernières lixiviations en colonne. Les modifications intervenant au cours de la lixiviation étant faibles et les incertitudes expérimentales sur les fractions extraites élevées, les résultats sont difficilement comparables entre eux, notamment pour le fer. Cependant quelques tendances ont pu être mises en évidence.

La fraction échangeable et acido-soluble du zinc diminue au cours des lixiviations au profit de la fraction résiduelle. Les fractions oxydables et réductibles ne semblent pas être affectées par les lixiviations (Fig. 6.16).

Au contraire, le manganèse échangeable augmente au cours des lixiviations successives tandis que la fraction réductible diminue (Fig. 6.16). Ceci laisse supposer que les oxydes de manganèse seraient réduits au cours des lixiviations et que le manganèse libéré est immobilisé sous forme acido-soluble voire échangeable (Fig. 6.15). Ceci suggère que le manganèse est mobilisé suite à la réduction d'un oxyde plutôt que suite à la dissolution d'un carbonate de manganèse.

Rôle du séchage du sédiment

La réalisation de trois lixiviations successives a permis d'appréhender la capacité du système à se "régénérer". En effet, lors de la première lixiviation, on observe un épuisement rapide des lixiviatés en éléments majeurs, ainsi qu'en zinc et cadmium.

Après une période de séchage de deux mois, la seconde lixiviation a permis de remobiliser, de nouveau, les éléments majeurs ainsi que le zinc et le cadmium. Ceux-ci ont été mobilisés dans des concentrations supérieures aux concentrations finales du premier essai, illustrant que, lors du séchage, la précipitation de sels et de minéraux facilement solubles s'est effectivement produite. Ceux-ci sont alors dissous lors de la lixiviation suivante. Ces phases très solubles peuvent précipiter lors des phases de séchage du sédiment suite à l'altération de minéraux primaires. Celle-ci est particulièrement active en condition non-saturée, notamment suite à l'oxydation d'éventuels sulfures encore présents dans le sédiment.

Cependant les lixiviats du second essai sont moins concentrés en éléments majeurs que ceux du premier. Le nouveau stock d'éléments facilement mobiles n'est donc pas aussi important que le stock initial.

Au cours du troisième essai, les éléments majeurs ont été mobilisés en quantités comparables au second essai. Ainsi, les modifications survenues sur le sédiment au cours des deux mois de séchage sont bien reproductibles. Le fait, que les concentrations remobilisées lors de la première lixiviation n'aient pas été reproduites après séchage en laboratoire, montre que les conditions de séchage naturelles sont plus propices à la précipitation de sels et d'autres minéraux solubles. De plus, *in situ*, on observe l'alternance de phases d'humectation et de séchage qui peuvent accélérer l'altération des minéraux à l'origine de ces phases secondaires. Par ailleurs, au cours de la première lixiviation le sédiment est soumis à un important lessivage, bien supérieur à celui observé en conditions naturelles. Ainsi, on peut supposer que les conditions lixiviantes lors de l'expérimentation ont été telles que le sédiment n'a pu revenir à un état comparable à celui observé lors du prélèvement sur le site de dépôt.

6.2.4 Caractérisation de la fraction colloïdale

Les essais de lixiviation ont mis en évidence la mobilisation du fer, et de l'arsenic au cours des essais en colonne et en cascade. Deux hypothèses sont envisageables, d'une part la baisse du potentiel d'oxydo-réduction entraînerait la réduction des oxydes de fer et l'apparition en solution de fer(II), et d'autre part la diminution de la force ionique entraînerait la déstabilisation des colloïdes et leur mobilisation. Afin d'apporter des éléments de réponse à ces deux hypothèses, une fraction des lixiviats, recueillie en sortie de colonne et contenant du fer, a fait l'objet d'une caractérisation des colloïdes. Celle-ci a été réalisée au cours d'une séance d'observation au microscope électronique à transmission (MET) couplé à une sonde EDS. Le principe du MET et la méthode de préparation de l'échantillon sont présentés au chapitre 4.1.2 (page 57).

Les analyses effectuées sur la fraction brute et sur le surnageant après ultracentrifugation ont montré que le fer dosé sur la fraction inférieure à $0,45 \mu\text{m}$ est à plus de 90% présent sous forme colloïdale. Par ailleurs, près de 35% du zinc et du phosphore seraient également présents sous forme colloïdale. Le manganèse est quant à lui sous forme dissoute à plus de 90%. Ces données sont à prendre avec précaution, car des précipitations ont pu avoir lieu en solution après le prélèvement.

L'observation au MET est basée sur l'observation par transparence ; les particules épaisses ou particulièrement denses apparaissent donc sombres en imagerie. La figure 6.17 présente une photo prise en MET, sur laquelle, on distingue différents types de colloïdes. Les particules denses, généralement caractéristiques de particules contenant des métaux lourds, apparaissent en sombre, tels les oxydes (élément D). A l'inverse, les feuillets d'argile dépourvus de métaux lourds, apparaissent clairs en transparence (élément F).

La silice amorphe se présente sous la forme d'agrégats. Les grains ou les baguettes de silice ont des diamètres de l'ordre de $0,02 \mu\text{m}$ mais les agrégats peuvent atteindre des tailles de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ (fig 6.20). Des structures siliceuses d'origine biologique ont également été observées. Ces éléments observés pourraient être des débris du squelette constituant l'enveloppe externe des diatomées. Ces algues microscopiques existent en grand nombre dans les eaux naturelles. Leur taille peut varier du μm au mm. Il est probable que le sédiment ait accumulé un certain nombre d'éléments planctoniques qui sont lessivés au cours de l'essai (Fig. 6.19 et 6.22). L'analyse des spectres a montré que la signature des débris siliceux organiques est différente de celle de la

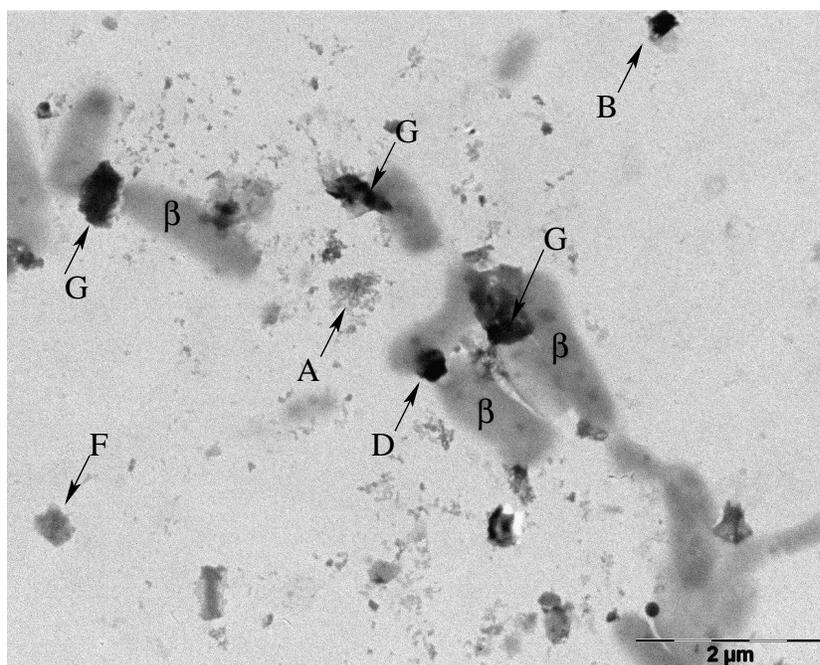


FIG. 6.17 – Image de la grille observée en MET : silice amorphe (A), argile et oxyde associé (B), oxyde de fer (D), argile (F) et bactéries (β).

silice amorphe. La silice d'origine organique est moins pure. De la matière organique a été observée en quantité moindre (Fig. 6.18).

Les observations au MET ont permis de constater la présence en grande quantité de bactéries. Celles-ci, en forme de bâtonnet, font environ $0,5 \mu\text{m}$ de large et de 1 à $2 \mu\text{m}$ de long (Fig. 6.17 et 6.22). Leur présence pourrait avoir pour origine le sédiment lui-même, mais également l'eau utilisée (Kohler, com. pers.).

Des oxydes de fer sont présents sous forme de plaquettes fibreuses ayant des tailles d'environ $0,2 \mu\text{m}$ (Fig. 6.19) et de grains d'oxydes plus gros et non cristallisés d'environ $1 \mu\text{m}$ (Fig. 6.22). De rares oxydes d'aluminium non cristallisés ont été observés sous forme d'agrégats d'une taille d'environ $0,5 \mu\text{m}$ composés de grains d'environ $0,05 \mu\text{m}$ (Fig. 6.23).

Enfin, des phyllosilicates ont été observés, sous forme de particules de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$ (Fig. 6.21 et 6.17), dont la kaolinite identifiée grâce à sa forme caractéristique et à son spectre EDS (Fig. 6.19).

La réalisation de spectre avec la sonde EDS a permis de quantifier les éléments associés aux différentes particules. La quantification est exprimée en pourcentage atomique après normalisation des éléments analysés. Ainsi, certaines particules ne présentent pas d'affinités préférentielles pour les métaux. C'est le cas de la silice amorphe (Fig. 6.20) et des éléments organique siliceux (A et B Fig. 6.19). La matière organique (Fig. 6.18) contient du zinc ($\sim 1\%$), du cuivre ($\sim 0,35\%$) et du fer ($\sim 2\%$). Les éléments G de la figure 6.17 présentent une association Si/Al/P/Ca auxquels sont associés du zinc (1 à 2%) et du cuivre (jusqu'à $0,4 \%$). Certaines particules argileuses, telles que l'élément A de la figure 6.21 et l'élément F de la figure 6.17, contiennent du zinc ($0,1$ à $0,35 \%$). Le fer y est également abondant, jusqu'à $2,5 \%$. L'élément de kaolinite analysé contient respectivement $0,15$ et $0,3 \%$ de fer et de zinc. Les oxydes de fer et d'aluminium

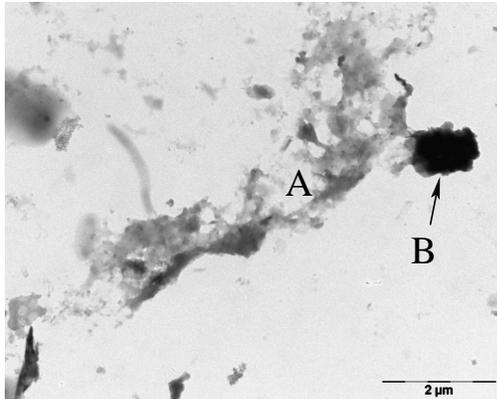


FIG. 6.18 – Photo au MET : matière organique altérée (A) et argile associée (B).

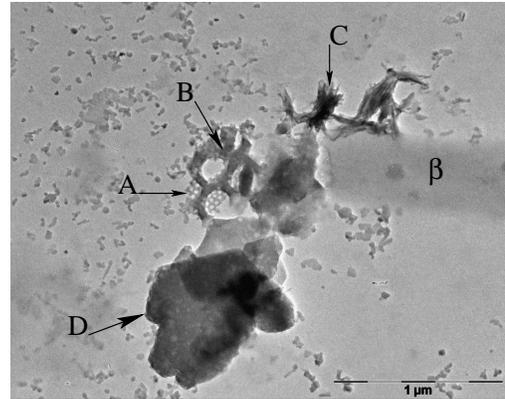


FIG. 6.19 – Photo au MET : élément de diatomée (A), structure organique siliceuse (B), oxyde de fer en baguette (C), kaolinite (D) et bactérie (β).

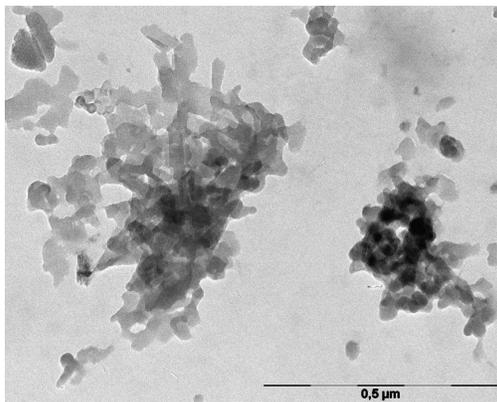


FIG. 6.20 – Photo au MET : silice amorphe (agrandissement de l'élément A de la figure 6.17).

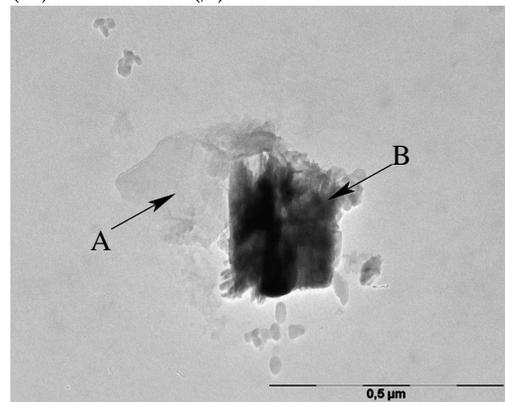


FIG. 6.21 – Photo au MET : argile (A) et oxyde de fer (B) (agrandissement de l'élément B de la figure 6.17).

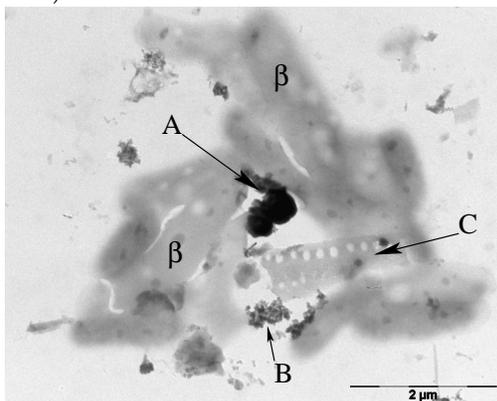


FIG. 6.22 – Photo au MET : oxyde de fer non cristallisé (A), oxyde d'aluminium non cristallisé (B), diatomée (C), et bactéries (β).

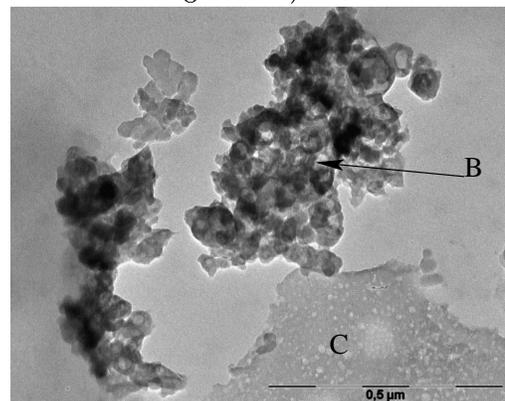


FIG. 6.23 – Photo au MET : oxyde d'aluminium non cristallisé (agrandissement des éléments B et C de la figure 6.22).

présentent de fortes associations avec le zinc (1 à 3 %) et de plus faibles avec le plomb (0,1 à 0,2 %).

La présence de grains d'oxyde de fer et de plaquettes d'argile à l'état colloïdale, c'est-à-dire dont le diamètre moyen est inférieur à $0,45 \mu\text{m}$, permet de confirmer l'hypothèse d'un détachement colloïdal au cours de la lixiviation en colonne. Ces observations ne permettent pas d'affirmer que tout le fer dosé en solution provient du détachement colloïdal d'oxydes de fer. En effet, le fer est également associé à des colloïdes argileux. Le plomb et le zinc, associés à la fraction colloïdale, sont plutôt retenus par les oxydes de fer et d'aluminium et par la matière organique.

6.2.5 Discussion

Les premiers éluats de la colonne, correspondants à des V_p inférieur à 10, contiennent des éléments en concentration six à dix fois supérieures à celles observées dans les lixiviats obtenus dans les réacteurs fermés (Tab. 6.4 vs Fig. 6.1). Après 10 V_p élués, les lixiviats correspondent à un rapport cumulé liquide/solide inférieur à 5, alors qu'il est de 10 dans les essais en batch. Cet écart entre les essais en colonne et les essais en batch est donc cohérent avec une dilution plus forte dans les batchs que dans la colonne à cet instant.

Les essais de perco-lixiviation permettent de prendre en compte la dynamique du système au cours du lessivage. Deux comportements différents se distinguent pour les éléments en solution. Dans un premier temps, on observe le lessivage rapide des éléments facilement solubles. La dissolution du gypse, observé à l'état de traces par diffraction X, serait à l'origine des fortes concentrations équimolaires en sulfates et en calcium, mesurées dans les premiers lixiviats. Dans un second temps, les concentrations des éléments majeurs se stabilisent. Elles sont alors contrôlées par le temps de contact entre la solution et le sédiment ou bien par les équilibres thermodynamiques des phases présentes. Par exemple, les teneurs en calcium et en carbone inorganique seraient contrôlées par la dissolution cinétique de la calcite mise en évidence au cours des essais cinétique en batch.

Cette succession de phases a également été observée lors de l'essai de lixiviation en cascade. L'appauvrissement de la solution en éléments majeurs, en zinc, en cadmium et en manganèse est suivi d'une augmentation de fer, d'arsenic et de cuivre en solution. L'augmentation en solution du fer et de l'arsenic lorsque la force ionique est faible et l'observation au MET de grains d'oxydes de fer, sous forme colloïdale, suggèrent une mobilisation colloïdale. Toutefois, la mesure d'une diminution du potentiel d'oxydo-réduction du sédiment en fin d'expérience suggère également une remobilisation du fer sous forme de fer(II) après réduction du fer(III). Ainsi ce serait la combinaison de ces deux facteurs qui favoriserait la mobilisation du fer et de l'arsenic en solution. Pour discuter ces hypothèses, des expériences à force ionique imposée ont été entreprises.

6.3 Essais de perco-lixiviation à force ionique imposée

La force ionique contrôle la stabilité des colloïdes (van der Lee, 1997), tandis que la présence de calcium contrôle directement la mobilisation des éléments échangeables (Zn, Cd, Mn et Ni).

Afin de déterminer le rôle de la force ionique et du calcium en solution, des essais de perco-lixiviation avec une force ionique imposée ont été réalisés. Pour cela, l'eau déminéralisée injectée est remplacée par une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0,005 M au cours de la lixiviation en colonne, selon les deux démarches. Dans un premier temps, de l'eau déminéralisée est injectée de la même manière que lors des essais de perco-lixiviation, puis, lorsque le système est appauvri en éléments majeurs, la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est injectée. Dans un second temps, solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est injectée dès le début de la lixiviation, à $t = 0$, puis à un instant donné, la solution est remplacée par de l'eau déminéralisée.

Ces essais ont pour objectif d'évaluer si en présence de calcium en solution, on observe la même évolution des lixiviats, c'est-à-dire si l'évolution probable du potentiel d'oxydo-réduction du système au cours de l'essai permet, à lui seul, d'expliquer l'apparition du fer et de l'arsenic en solution. Ces essais permettront également de confirmer le caractère échangeable du zinc, du cadmium et du manganèse.

6.3.1 Méthodologie

Les essais de lixiviation en colonne à force ionique imposée ont été réalisés avec des colonnes de diamètre inférieur aux essais de perco-lixiviation à l'eau, présentés précédemment. Celles-ci ont été préférées afin de réaliser des expériences de plus courtes durées. Pour cela, des colonnes de chromatographie (Omnifit) en verre borosilicaté de 2,5 cm de diamètre interne et de 15 cm de long ont été utilisées. A chaque extrémité, se placent des frittés en PTFE de 10 μm . Les lixiviats sont collectés par fraction de 30 mL.

Ces colonnes contiennent environ 50 g de sédiment, la mise en place du matériel et la saturation de la colonne sont comparables aux essais de perco-lixiviation à l'eau. Afin d'éviter le granoclassement du sédiment, celui-ci a été déposé délicatement dans la colonne et la colonne a été saturée à faible débit. Le débit a été ajusté à 0,25 mL/min grâce à une pompe péristaltique à vitesse variable (Watson Marlow, série 205) et il est suivi par pesée des fractions collectées. Un traçage (NaBr) a également été réalisé pour chaque essai, durant la phase où de l'eau déminéralisée est injectée.

Le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a été retenu pour des raisons identiques à celle présentées au paragraphe 4.1.3 (page 59). La solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,005 M a été préparée en dissolvant 1,18 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 1 l d'eau déminéralisée. Deux types d'essais ont été entrepris : dans un premier de l'eau déminéralisée est injectée puis après 45 V_p , le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est injecté avec le même débit ; dans le second essai le $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est injecté en continu dès le début de l'essai puis après 39 V_p la solution est remplacée par de l'eau déminéralisée.

Le tableau 6.7 présente les grandeurs caractéristiques des deux essais. Les courbes d'élution présentent les différents paramètres et éléments suivis en fonction du volume de solution élué ramené au volume de pore selon la représentation suivante : $[\text{élément}](\text{mg/L}) = f(V/V_p)$.

	Colonne 4	Colonne 5
Q (mL/min)	0,258 ± 0,014	0,255 ± 0,005
L hauteur de sed (cm)	11,5	11,6
masse sédiment (g)	51,1	52,6
V _p	23,2	24,2
V _{mort}	1,4	1,4
u (m.s ⁻¹)	2 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵
U (m.s ⁻¹)	9 × 10 ⁻⁶	8,5 × 10 ⁻⁶
ω _c	0,41	0,42
Temps de séjour (min)	90	95
Durée de l'essai (h)	101	80
Injection de Ca(NO ₃) ₂	76,6 h	0 h
Injection d'eau	0 h	66,8 h

TAB. 6.7 – Grandeurs caractéristiques des colonnes de lixiviation à force ionique imposée.

6.3.2 Résultats de l'injection de Ca(NO₃)₂ à un instant t

Comme attendu, la phase de lixiviation à l'eau est comparable aux essais présentés précédemment (Fig. 6.24), malgré le dispositif expérimental différent. Les éléments majeurs et facilement mobilisables tels le zinc et le cadmium sont rapidement lessivés, alors que l'arsenic et le fer apparaissent progressivement en solution. Les concentrations en éléments dissous sont plus faibles, d'environ un facteur 2, par rapport aux essais de perco-lixiviation à l'eau réalisés dans les colonnes de 10 cm de diamètre. Il faut noter que la colonne contient moins de matériel, qu'elle est plus petite et que comme le débit est maintenu constant, le temps de séjour dans ces colonnes est plus faible que dans les essais de perco-lixiviation à l'eau. Cependant la dynamique observée reste la même.

Après 45 volumes de pore élués, la solution de Ca(NO₃)₂ est injectée, la chimie des lixiviats change rapidement pour devenir comparable à la première période pendant laquelle les éléments majeurs, le zinc et le cadmium sont plus fortement mobilisés. Par ailleurs, suite à l'injection du nitrate de calcium, les concentrations en fer, en arsenic et en phosphore chutent brusquement (Fig. 6.24).

L'influence du calcium sur le carbone organique dissous et sur le carbone inorganique est également observée (Fig. 6.24). Dès l'injection de nitrate de calcium, les concentrations en carbone inorganique chutent et restent stables autour de 3 mg/L tandis que les teneurs en carbone organique deviennent inférieures aux limites de détection de l'appareil d'analyse. La silice, quant à elle, ne semble pas être influencée par la présence de Ca(NO₃)₂.

6.3.3 Résultats de l'injection de CaNO₃ à t=0

Dans cet essai, le CaNO₃ est injecté dès le début. Les concentrations en éléments majeurs, en zinc et en cadmium baissent en solution lors des premiers volumes de pore élués. Cependant, cette baisse est faible et les concentrations se stabilisent rapidement une fois que le calcium a atteint la valeur de 0,005 M (200 mg/L). Ces seuils sont supérieurs à ceux observés lors de l'injection d'eau déminéralisée (Fig. 6.25). L'arrêt de l'injection du calcium après 39 V_p élué, entraîne rapidement la diminution en solution du zinc, du cadmium, du manganèse et du nickel.

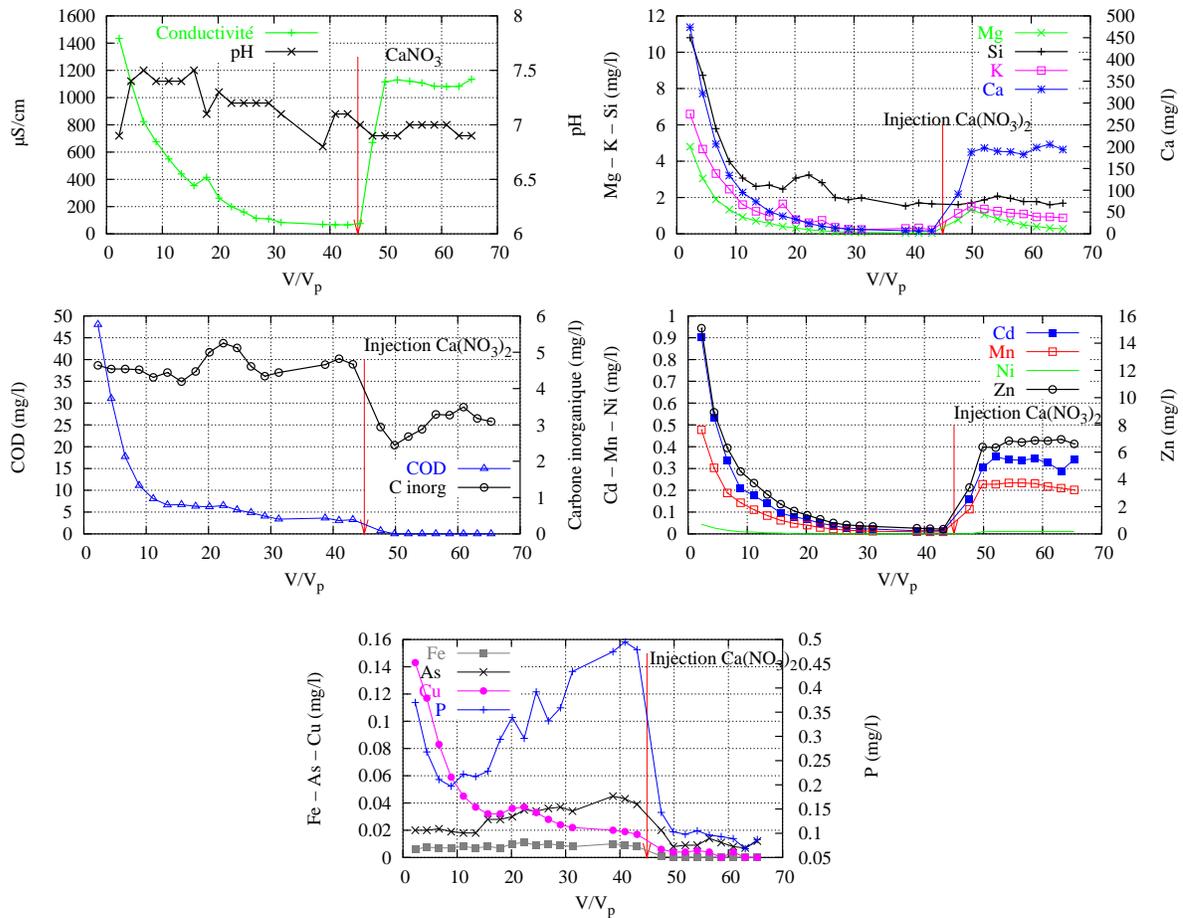


FIG. 6.24 – Évolution des paramètres physico-chimiques et des concentrations dans les lixiviats en fonction du V/V_p : injection de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à $45 V_p$.

Cette diminution est également observée pour le potassium et le magnésium. La silice ne semble toujours pas être affectée par la présence de nitrate de calcium.

A l'inverse de la lixiviation à l'eau, en présence de calcium, l'augmentation en solution du phosphore, de l'arsenic et du fer n'est pas observée. Lorsque la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est remplacée par de l'eau déminéralisée, les concentrations en fer, arsenic et phosphore augmentent en solution (Fig. 6.25). Le cuivre a le même comportement que le phosphore, mobilisé dans les premiers volumes de pore probablement sous forme échangeable, il est par la suite anti-corrélé avec la présence de calcium en solution.

L'arrêt de l'injection de nitrate de calcium entraîne également l'augmentation des teneurs en carbone inorganique et organique dissous. L'augmentation du carbone inorganique suite à l'arrêt de l'injection du calcium est moins nette car l'augmentation est progressive au cours de l'essai. En présence de nitrate de calcium, la concentration en carbone organique est stable. Par contre, il augmente en solution, après l'arrêt de l'injection du nitrate de calcium.

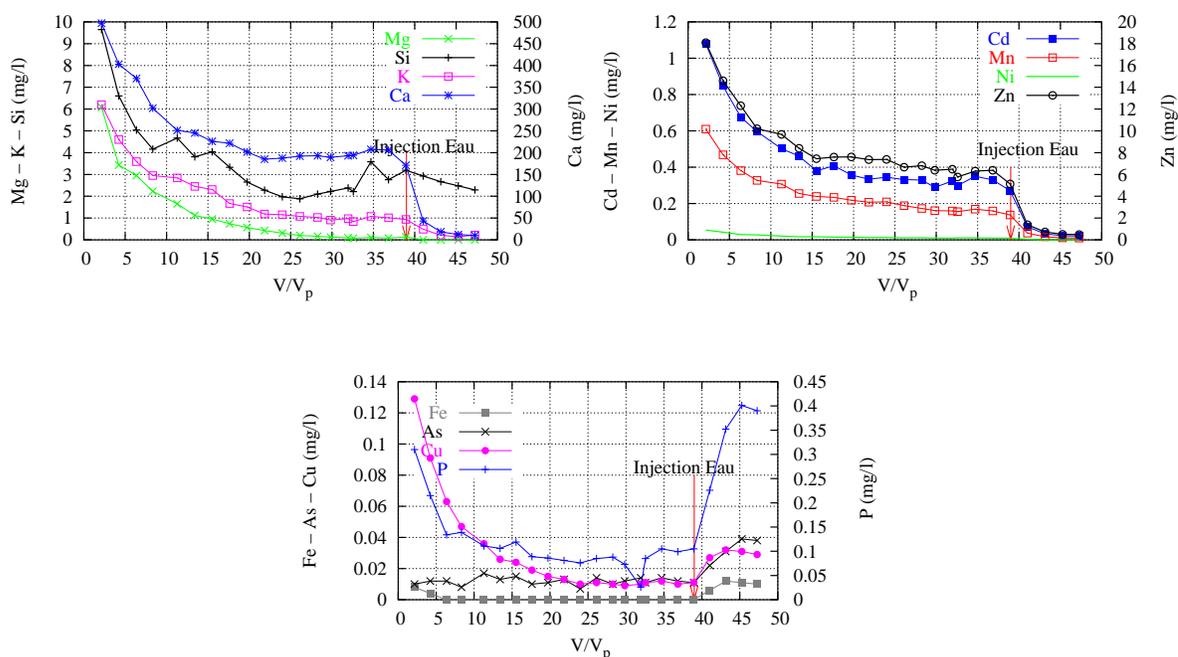


FIG. 6.25 – Évolution des concentrations en éléments dans les lixiviats en fonction du V/V_p : arrêt de l'injection de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à $39 V_p$.

6.3.4 Discussion

En présence de calcium, les quantités remobilisées en zinc, en manganèse et en cadmium sont largement supérieures à celles remobilisées par l'eau (Fig. 6.26). Par ailleurs, la présence de calcium en solution diminue les quantités de fer, d'arsenic et de phosphore remobilisées au cours de la lixiviation. La figure 6.26 illustre également l'influence du calcium sur la mise en solution des ions carbonates.

La présence de calcium a donc bien un rôle inhibiteur sur la mobilisation du fer et de l'arsenic. On ne peut donc pas envisager qu'une simple diminution du potentiel d'oxydoréduction du sédiment au cours de l'essai soit responsable de la mobilisation de ces éléments. Les nitrates injectés ne devraient pas jouer un rôle majeur sur le potentiel d'oxydo-réduction. Les cinétiques de réduction des nitrates sont lentes (Appelo et Postma, 1993) et les temps de séjour dans la colonne sont courts. Par ailleurs, la dénitrification entraînerait la formation de nitrites qui n'ont pas été caractérisés dans les lixiviats.

La présence de calcium limite également la dissolution de la calcite et diminue ainsi les teneurs en carbone inorganique en solution. Les essais confirment que le carbone organique dissous est également sensible à ce paramètre (Oste et al., 2002). La présence de calcium stabilise la matière organique, tandis qu'une baisse de la force ionique entraîne sa mise en solution par détachement colloïdal. Le phosphore et le cuivre mobilisés pourraient être en partie associés à la matière organique comme décrit par Chen et al. (2003). En effet, ils sont mobilisés dans les premiers éluats, en parallèle avec les éléments facilement disponibles et au carbone organique dissous. Puis, ils sont remobilisés lors de l'arrêt de l'injection du calcium en même temps qu'une augmentation du carbone organique dissous. Cependant le calcium peut également avoir une

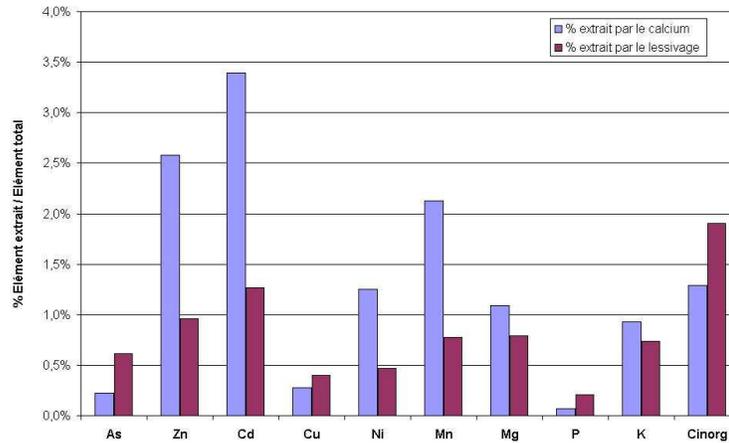


FIG. 6.26 – Comparaison entre les éléments extraits au cours de l’essai de lixiviation à l’eau et au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans les expériences en colonne (Élément extrait/Élément total).

influence sur les équilibres thermodynamiques vis-à-vis des phosphates de calcium présent dans le matériel qui pourraient contrôler les phosphates en solution.

6.4 Synthèse sur les essais de lixiviation

L’ensemble des essais de lixiviation, en batch et en colonne, dynamiques et statiques, ont permis de distinguer deux groupes de métaux et métalloïdes ayant des comportements différents au cours de la lixiviation. Un premier groupe, contenant le zinc, le cadmium, le manganèse et le nickel, peut être associé aux éléments majeurs, notamment le calcium et les sulfates qui sont majoritaires en solution. Le second groupe associe le fer et l’arsenic en solution.

6.4.1 Mobilisation du zinc, du cadmium, du nickel et du manganèse

L’ensemble des essais montre que le calcium a un rôle direct sur la mobilisation des métaux présents sous forme échangeable dans le sédiment. Ainsi, la diminution des métaux en solution s’explique par celle des concentrations en calcium ce qui justifie la forte corrélation entre le calcium et les métaux échangeables (Zn, Cd) en solution, observée pour tous les lixiviats, comme illustré par la figure 6.27.

Dans le cas du manganèse, une bonne corrélation a été observée avec la calcium pour les différents essais. Toutefois, au cours des lixiviations en colonne, le manganèse échangeable est renouvelé ce qui explique pourquoi avec le nombre de lixiviation croissant, le manganèse est de plus en plus mobilisé pour une même concentration en calcium (Fig. 6.28). Ceci confirme que la fraction échangeable du manganèse augmente au cours de la lixiviation, également suggéré par les extractions sélectives.

Le calcul des bilans de masse extraite, au cours des lixiviations successives en colonne, ont été effectués. Ils donnent des valeurs comparables au cours du deuxième et du troisième essais. Les résultats sont les suivants : Près de 1 % du zinc, 2 % du cadmium (rapportés aux teneurs totales présentes dans le sédiment) sont remobilisés au cours de la première lixiviation (Tab. 6.10). Tandis qu’au cours des deuxième et troisième lixiviations, seulement 0,3 % du zinc et 1 %

du cadmium sont remobilisés. Ceci peut être expliqué par la quantité de calcium remobilisée, 6 % dans la première lixiviation contre 1 % dans la deuxième et la troisième.

Les essais à force ionique imposée montrent que l'injection de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, permet une remobilisation beaucoup plus importante de ces éléments avec des concentrations relativement stables dans le temps. Il existe, visiblement, un important stock d'éléments échangeables qui ne semble pas s'épuiser au cours de l'essai.

La quantité de métaux mobilisés est supérieure à la fraction estimée à partir des extractions simples (Tab. 6.8 et 6.11). La quantification de la fraction d'éléments échangeables, à partir du protocole d'extraction simple utilisé dans cette étude, abouti donc à la sous-estimation de cette fraction. Compte-tenu de la contamination du sédiment étudié, la concentration en calcium est insuffisante pour s'échanger complètement avec la fraction échangeable. Une alternative serait d'augmenter le rapport liquide/solide, afin de favoriser les échanges (Bordas et Bourg, 2001). Ces extractions permettent donc de comparer le potentiel mobilisable entre différents matériaux, mais ne fournissent pas d'informations sur les quantités maximales mobilisables à long terme, ni même sur la capacité du matériau à renouveler son stock d'éléments échangeables au cours du temps. Afin d'évaluer la totalité de la fraction échangeable d'un matériau, le protocole d'extraction simple doit être renouvelé autant de fois que nécessaire sur l'aliquote, de manière à épuiser la fraction échangeable. Certains auteurs recommandent ce protocole pour les extractions sélectives séquentielles (Rauret et al., 1989).

Le nickel, n'a pas fait l'objet d'une étude particulière, cependant on constate qu'il se comporte comme le zinc et le cadmium, c'est-à-dire avec un caractère échangeable. Cependant, il est

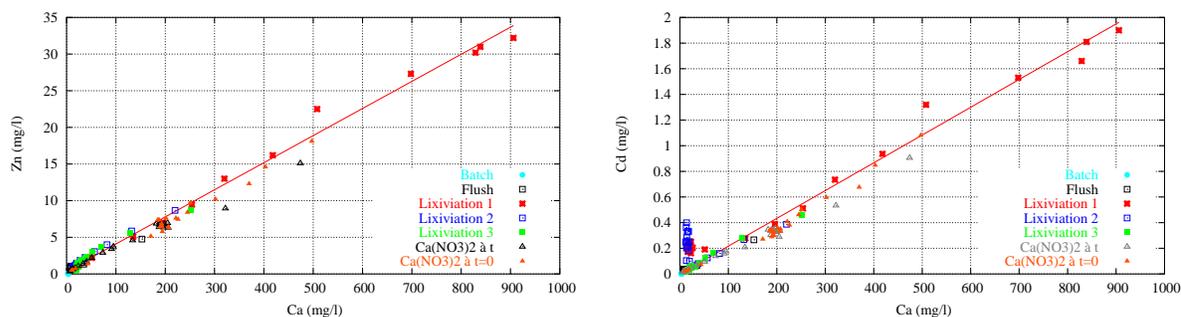


FIG. 6.27 – Corrélations entre le calcium et le zinc (à gauche), et le calcium et le cadmium (à droite) au cours des différents essais de lixiviation.

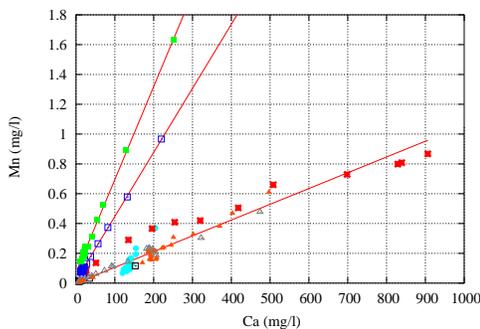


FIG. 6.28 – Corrélations entre le calcium et le manganèse au cours des différents essais de lixiviation.

Éléments	Fraction (F1) acido-soluble (en %)	Fraction extraite au Ca(NO ₃) ₂ (en %)
Zinc	72,4	1,7
Cadmium	64	2,5
Manganèse	23,6	0,9
Nickel	33,5	
Arsenic	6,2	-
Fer	0,4	-
Cuivre	10,1	0,2
Plomb	2,7	-

TAB. 6.8 – Masses extraites (en %) au cours de l'extraction séquentielle (Fraction acido-soluble BCR) et de l'extraction simple au Ca(NO₃)₂.

	Essai de désorption (en %)			Essai en cascade (en %)			
	Masse cumulée	Temps de contact			Masse cumulée	Étape	
Masse extrait par batch		1 h	24 h	200 h		1	5
Zinc	1,9	0,65	0,7	0,8	2,4	0,8	0,2
Cadmium	1,9	1	0,9	1	2,7	1,1	0,2
Manganèse	1,6	0,3	0,5	1,1	1,2	0,5	0,06
Nickel	0,6	0,35	0,4	0,5	1,1	0,5	0,07
Arsenic	-	-	-	-	3,3	-	0,4
Fer	-	-	-	-	0,7	-	0,1
Cuivre	0,2	0,1	0,1	0,1	1,3	0,2	0,2
Plomb	-	-	-	-	0,8	-	0,1

TAB. 6.9 – Masses extraites (en %) au cours des essais de désorption et de l'essai en cascade : masses cumulées durant l'essai, pour différents temps de contact et pour différentes étapes.

présent en faibles quantités dans le sédiment et les concentrations mobilisées sont faibles, voire en limite de quantification.

6.4.2 Mobilisation du fer, de l'arsenic et du cuivre

La mobilisation du fer et de l'arsenic est observée dans les essais dynamiques en batch, à partir de la troisième étape de renouvellement de la solution, et en colonne, après 3 à 5 volumes de pore élués. Les facteurs susceptibles de contrôler ces mobilisations sont décrits dans les paragraphes suivants.

Le pH est le principal facteur ayant un rôle sur la chimie des solutions. Au cours de l'essai, celui-ci est relativement bien tamponné et varie entre 6,8 et 7,8. La variation de ce paramètre peut modifier les équilibres vis-à-vis de certains minéraux, tels les carbonates et les phosphates, mais ne peut expliquer à elle seule l'apparition du fer en solution. Une hausse du pH aurait plutôt tendance à stabiliser les phases ferrifères (Fig. 6.29).

La force ionique de la solution diminue de manière significative avant l'apparition du fer et de l'arsenic en solution. Cette chute peut entraîner une déstabilisation du matériel, notamment suite aux modifications des forces électrostatiques et ainsi entraîner la mobilisation d'éléments sous forme dissoute ou colloïdale (van der Lee, 1997). Dans le premier essai de lixiviation,

Éléments	Essai de Lixiviation 1		Essai de Lixiviation 2	
	sur 33 V_p	de 0 à 10 V_p	sur 33 V_p	de 0 à 10 V_p
Zinc	1,1	1	0,3	0,1
Cadmium	2,2	1,4	1,3	0,3
Manganèse	1,1	0,8	0,7	0,3
Nickel	0,8	0,6	0,2	0,1
Arsenic	2,8	0,4	2	0,4
Fer	0,03	0	0,01	0
Cuivre	0,8	0,2	0,3	0,1
Plomb	-	-	-	-

TAB. 6.10 – Masses extraites (en %) au cours des essais de perco-lixiviation en colonne : présentation des masses cumulées et des masses extraites au cours des 10 premiers volumes de pores, V_p élués.

Éléments	Essai à force ionique imposée après 45 V_p			Essai à force ionique imposée à $t = 0$	
	Cumulée sur 65 V_p	à l'eau (0 à 45 V_p)	au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (45 à 65 V_p)	Cumulée sur 47 V_p	au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0 à 40 V_p)
Zinc	1,9	1	0,9	2,8	2,3
Cadmium	2,5	1,4	1,1	3,7	3,4
Manganèse	1,5	0,8	0,8	2,1	2
Nickel	0,8	0,5	0,3	1,3	1,3
Arsenic	0,7	0,6	0,1	0,3	0,2
Fer	-	-	-	-	-
Cuivre	0,4	0,4	0	0,3	0,3
Plomb	-	-	-	-	-

TAB. 6.11 – Masses extraites (en %) au cours des essais en colonne à force ionique imposée : présentation des masses cumulées au cours de l'essai, au cours de l'injection d'eau déminéralisée et au cours de l'injection de la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 5 mM.

ces éléments augmentent en solution tandis que la conductivité est comprise entre 500 et 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dans les deux derniers essais, le processus apparaît dès le début de l'essai alors que les lixiviats ont une conductivité inférieure à 1000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. D'après l'ensemble des essais dynamiques, le fer et l'arsenic apparaîtraient en solution pour des valeurs de conductivité inférieures à 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Si le fer dosé en solution, a été mobilisé sous forme de fer(II), ceci implique une forte baisse du potentiel d'oxydo-réduction de l'ordre de -200 mV/ENH à pH 7, d'après le diagramme présenté sur la figure 6.29. Au cours de l'essai en cascade, de l'eau en équilibre avec l'atmosphère est apportée au système à chaque étape et le sédiment est en contact avec l'atmosphère. Le potentiel réducteur du système devrait donc être limité et la mise en solution du fer à l'état dissous semble peu probable, à moins que le sédiment consomme l'oxygène rapidement par voie minérale ou organique. En colonne, l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction vers un potentiel réducteur est fortement suspectée. Le caractère réducteur du sédiment a été mesuré après lixiviation (-20 mV/ENH). En effet, il a été observé qu'un sol hydromorphe évolue rapidement vers un potentiel réducteur du fait de l'activité microbienne (consommation rapide d'oxygène). De plus, l'augmentation des concentrations en arsenic et en fer pourrait être révélatrice d'une réduction progressive du système. La déstabilisation des oxydes de fer, qui peuvent fixer de l'arsenic,

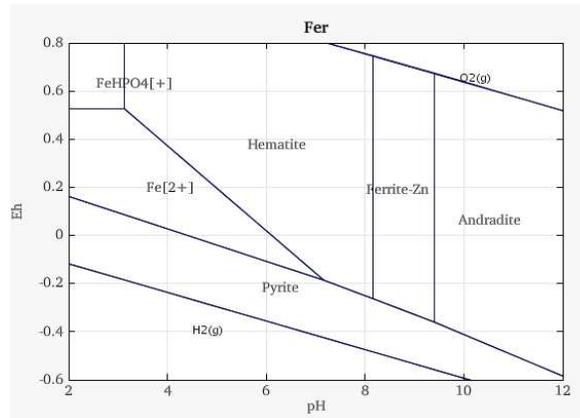


FIG. 6.29 – Diagramme Eh-pH du fer lors de la seconde étape de flush (Mn : $5,5 \times 10^{-7}$; Fe : $5,7 \times 10^{-6}$; Zn : 2×10^{-5} ; $\text{SiO}_2(\text{aq})$: $1,4 \times 10^{-4}$; Ca : $8,9 \times 10^{-4}$; SO_4^{2-} : $7,4 \times 10^{-5}$; HCO_3^- : $3,3 \times 10^{-4}$; HPO_4^- : $8,2 \times 10^{-4}$).

pourrait être à l'origine de cette évolution. Dès le Eh zéro, la réduction des oxydes de fer intervient même à pH 7 (Duchaufour, 2001). Cependant cette évolution du potentiel d'oxydo-réduction n'a pas été observée dans la lixiviation en cascade du fait de la réoxygénation de la solution à chaque étape et pourtant le fer et l'arsenic augmentent en solution. Les résultats conduisent donc à dire que ce facteur n'est pas le seul responsable de l'évolution des éléments en solution.

Une autre explication réside dans le fait que les phases contrôlant la chimie de la solution changent au cours du lessivage. Suite à la mise en dépôt du sédiment, celui-ci s'est oxydé, entraînant la précipitation de phases secondaires (oxydes, sulfates, carbonates). Ces précipitations peuvent se faire sous forme de recouvrement des grains primaires ou "coating". Sevèq (1986) évoque dans son étude que l'oxydation des sulfures peut contrarier certains mécanismes, notamment leur dissolution en formant, par exemple, une micro-barrière diffusionnelle de produits néoformés. Suite à l'intense lessivage, ces phases secondaires auraient pu être dissoutes ce qui mettrait à nu des phases primaires stables en milieu réducteur, notamment des sulfures. Dans un contexte oxydant, les sulfures mis à nu vont s'oxyder et entraîner la mobilisation du fer auquel est fréquemment associé l'arsenic.

Les sulfures et l'action microbiologique peuvent également jouer un rôle de tampon rédox, s'ils sont présents en quantité suffisante. Ainsi, l'apparition du fer s'expliquerait par la réduction des oxydes et hydroxydes présents dans le système. De plus, l'action conjointe d'un potentiel réducteur et d'une force ionique faible pourrait favoriser le détachement colloïdal des hydroxydes de fer. Ces deux hypothèses pourraient s'exclure l'une l'autre, cependant ces deux phases (sulfures et oxydes) peuvent coexister dans certains systèmes en cours d'évolution. C'est notamment le cas, dans le sédiment étudié comme cela a été illustré par les observations en MEB. De plus, les phénomènes de "coating", présentés ci-dessus, permettent d'illustrer comment ces deux phases peuvent être présentes dans le système étudié.

La production de colloïdes peut également avoir pour origine un détachement lié uniquement à la chute de la force ionique qui modifie les équilibres électrostatiques en solution. Les observations au MET ont montré que dans le système étudié des oxy-hydroxydes, des particules argileuses

ou organiques sont déstabilisées au cours de la lixiviation. Ces particules sont susceptibles de fixer un certain nombre de métaux, notamment du fer.

Il est difficile de statuer sur l'origine du ou des mécanismes responsables de la mobilisation du fer. D'après les observations et les résultats obtenus, il est très probable que la force ionique joue un rôle sur la mobilisation du fer à l'état colloïdal.

L'apparition de l'arsenic et l'augmentation du phosphore au cours des essais dynamiques sont corrélées mis à part dans les premiers lixiviats. Dans ces cas, la présence de phosphore pourrait être associée à celle du carbone organique en solution. En effet, le phosphore est un des constituant de la matière organique, dont la minéralisation entraîne son relargage ainsi que celui du cuivre (Chen et al., 2003). Lorsque le phosphore et l'arsenic sont associés, le phosphore n'est plus associé au carbone organique en solution. Par contre, les concentrations en calcium ont diminué. Lors des observations MEB couplé à l'EDS, la présence de phosphate de calcium a été constatée. Ainsi, si la solution devient sous-saturée vis-à-vis de ces phases, il peut y avoir mise en solution de phosphates. La présence de calcium a donc un rôle sur l'état de saturation de la solution et contrôle la dissolution des phosphates. Durant cette phase, le phosphore en solution, disponible pour des échanges de surface, peut remobiliser l'arsenic ce qui expliquerait leur association. En effet, les phosphates en solution peuvent déplacer des arsénates As(V) adsorbés par les composants du sol, à cause de la compétition entre les ions H_2PO_4^- et H_2AsO_4^- (Matera, 2001). Le fait qu'au cours de la première période l'arsenic ne soit pas mobilisé, est compatible avec l'hypothèse qu'en début de lixiviation le phosphore en solution n'est pas disponible pour participer à ces échanges en raison d'une complexation possible avec la matière organique.

Par ailleurs, en accord avec la déstabilisation des oxydes de fer, la mobilisation de l'arsenic peut avoir pour origine la déstabilisation d'une phase porteuse. Il faut noter que cet élément semble apparaître en solution avant le fer. Cependant, la mobilisation de l'arsenic peut intervenir avant la dissolution du fer lorsqu'un sol évolue vers des conditions réductrices. Quand les éléments sont adsorbés, la déstabilisation de la phase porteuse peut entraîner le relargage des éléments de surface avant celui des éléments la composant (Smedley et Kinniburgh, 2002).

Le cuivre est remobilisé lors de la première phase de manière comparable aux éléments facilement mobilisables et au carbone organique dissous. Comme le phosphore, cet élément est vraisemblablement associé à la matière organique fortement remobilisée dans les premiers lixiviats (Chen et al., 2003). Le cuivre, remobilisé dans la seconde phase, serait associé, dans ce cas, à une phase ferrifère ou contrôlé par le même mécanisme que le fer ou l'arsenic (réduction des oxydes, mobilisation colloïdale).

6.4.3 Mobilisation du plomb et de l'aluminium

Il est important de noter que le plomb et l'aluminium ont été remobilisés, uniquement, au cours de l'essai en cascade (6.1.3) et de la lixiviation à l'eau réalisée en batch sur du sédiment après lixiviation (6.2.3) où ils sont associés au fer. A l'inverse, le plomb et l'aluminium sont très faiblement mobilisés au cours des essais de perco-lixiviation, *i.e.* en colonne.

Les pH des lixiviats en cascade sont comparables à ceux des lixiviats en colonne, ce qui exclut ce paramètre comme susceptible de contrôler leur mobilité. Par ailleurs, le potentiel d'oxydo-réduction est relativement constant au cours de l'essai en cascade, du fait d'une réoxygénation de la solution à chaque étape, il ne peut donc être déterminant dans la mobilisation du plomb et de l'aluminium. A l'inverse, ces deux métaux ne sont pas remobilisés au cours des expériences en

colonne. Une hypothèse serait qu'en batch pour une faible force ionique, l'agitation par retournement entraîne des mécanismes d'abrasion susceptibles de causer le détachement mécanique de certaines particules ou complexes auxquels seraient associés ces métaux. Une agitation trop forte peut entraîner la déstabilisation de certaines liaisons (liaisons H) et de certaines phases (matières organiques). Les matières organiques sont, à l'inverse, stabilisées pour des forces ioniques élevées. Ainsi, l'agitation par retournement, associée à une faible force ionique, pourrait être responsable de la mobilisation du plomb et de l'aluminium. La lixiviation en batch mettrait donc en jeu des mécanismes d'abrasion qui n'interviennent pas dans les sols.

En colonne, les vitesses de circulation du fluide sont lentes et donc plus représentatives des conditions *in situ*. Dans cette étude, les lixiviations en cascade réalisées en batch, ne peuvent donc pas être substituées aux essais en colonne. Cependant, les essais en cascade fournissent des données qui permettent d'appréhender le comportement du matériel et le dimensionnement des expérimentations avant la réalisation d'essais en colonne, souvent longs et coûteux.

6.4.4 Confrontation avec les données de terrain

En colonne, le lessivage a été nettement intensifié par rapport aux conditions de terrain. On peut tenter de situer les essais en colonne par rapport à des conditions naturelles. Ainsi, un épisode pluvieux de 10 mm revient à imposer $0,4 V_p$. Un essai de lixiviation en colonne comprend environ $35 V_p$, il correspond donc environ une précipitation d'environ 875 mm. En considérant, une pluviométrie annuelle de 700 mm. Un essai de lixiviation en colonne serait équivalent à une précipitation, en continue, sur plus d'une année.

Au cours du second essai en colonne, les lixiviatés sont moins concentrés en éléments dissous que lors du premier essai. D'une part, le système a été appauvri en éléments facilement mobilisables au cours de la première lixiviation et d'autre part les mécanismes mis en place afin de renouveler cette fraction disponible n'ont pas été suffisants, ou suffisamment rapides, pour permettre un renouvellement équivalent aux conditions initiales. Contrairement aux conditions naturelles, en laboratoire, le sédiment est soumis à des conditions d'hydromorphie pendant une durée de trois semaines, puis, il est mis à sécher pendant deux mois. Dans les conditions naturelles, le matériel est continuellement soumis à des cycles de réhumectation-dessèchement ce qui favorise l'évolution du sédiment et le renouvellement des minéraux facilement solubles. Un équilibre doit donc pouvoir s'établir entre les phases d'oxydation et celles de lessivage (Vauléon et al., 2001).

Le sédiment utilisé a été prélevé sur la parcelle expérimentale du CNRSSP mis en place en 1997 par Tiffreau et al. (1999). Au cours de l'étude, le sédiment de curage contaminé avait été déposé d'une part sur un sol nu dans lequel des bougies poreuses ont été installées afin de prélever les solutions d'infiltration issues du sédiment et d'autre part le même matériel avait été déposé dans un bassin confiné au sein duquel il était possible de prélever les lixiviatés. Suite à cette étude, il est possible de commenter les résultats en laboratoire présentés précédemment en fonction des données de terrain obtenues sur la parcelle au cours des trois années de suivis.

Le suivi des concentrations en métaux et en calcium dans l'eau d'infiltration montrent une mobilisation du fer et du zinc en teneurs variables avec le temps. Mais, l'auteur ne conclut pas sur le caractère dissous ou colloïdal de ces métaux en solution. Les essais de lixiviation ayant montré l'importance des concentrations du calcium en solution sur la mobilisation des éléments échangeables, dont le zinc, il a été tenté de rapprocher les résultats expérimentaux de ceux obtenus sur le terrain par Tiffreau et al. (1999).

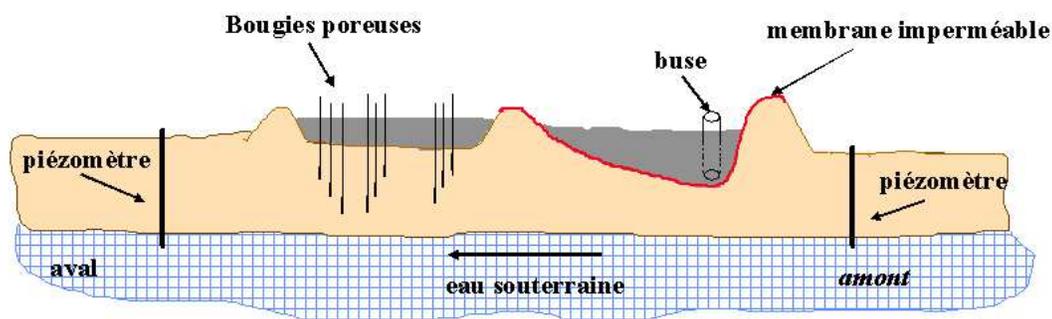


FIG. 6.30 – Schéma de la parcelle expérimentale d'après Tiffreau et al. (1999).

Stables durant la première année, les concentrations en calcium et en zinc mesurées par Tiffreau et al. (1999) au sein des eaux d'infiltration montrent que le calcium augmente rapidement en solution, accompagné par le zinc à partir de 10 mois de dépôt. L'oxydation des sulfures devient importante au cours de la première année et entraîne la mobilisation du zinc associé à ces phases. Ceci a été confirmé par plusieurs caractérisations parallèles (Tiffreau et al., 1999; Isaure, 2001). L'oxydation des sulfures, qui est une réaction acidifiante, entraîne la dissolution des carbonates et la mobilisation du calcium. On observe donc, parallèlement, l'apparition du zinc et l'augmentation du calcium en solution. Le zinc, ainsi, libéré est piégé par adsorption ou co-précipitation par des phases secondaires ou néoformées, essentiellement des phyllosilicates et des oxydes de fer (Isaure, 2001). Par conséquent, la fraction de zinc échangeable augmente progressivement lors des premières années de dépôt, suite à l'oxydation des sulfures. Après 27 mois de dépôt, Isaure (2001) n'observe plus que très rarement du sulfure de zinc, ce qui suggère une forte solubilisation de cette phase comparativement à la pyrite encore présente dans le sédiment. En position échangeable, les métaux sont retenus de façon réversible, comme démontré par les essais de lixiviation. Par analogie avec ces derniers, il est probable que lors des épisodes pluvieux, la mobilisation du calcium, par exemple, suite à la dissolution de gypse, entraîne celle du zinc désormais disponible sous forme échangeable.

7 Modélisation appliquée aux expérimentations

Les différents essais de lixiviation réalisés ont mis en jeu divers mécanismes responsables de la mobilisation des contaminants présents dans le sédiment étudié. A partir des hypothèses proposées, un modèle de ce système, suffisamment bien renseigné, devrait permettre de simuler les données expérimentales. L'intérêt de tester ce modèle avec un code de calcul géochimique réside dans le fait que la modélisation va prendre en compte les effets couplés de ces mécanismes. Elle permet ainsi de simuler les interactions entre différents processus qui peuvent interagir parfois de manière significative. L'objectif est de simuler l'ensemble des expérimentations avec un même modèle et donc un même jeu de paramètres. Le succès de la modélisation devrait ainsi appuyer les hypothèses proposées.

La démarche suivie est de simuler les essais de lixiviation en batch, essai cinétique de désorption et essai en cascade, avec le code CHESS (van der Lee, 1997), complété par le code de transport HYTEC (van der Lee et al., 2003) pour les essais en colonne.

Pour cela, il faut élaborer un système géochimique modèle qui tienne compte des principales propriétés du matériel, telles que le pouvoir tampon, la dissolution cinétique, les phases majeures et l'échange ionique. La modélisation des essais cinétiques permet de caler les paramètres cinétiques du système. Tandis que celle des essais en cascade permet également d'évaluer l'influence du renouvellement de la solution, en s'affranchissant des phénomènes de convection-dispersion mis en jeu dans les essais en colonnes.

7.1 Système géochimique modèle

Les phases majeures composant le sédiment vont contrôler les éléments en solution, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction qui seront déterminants pour évaluer la mobilité des contaminants présents dans le système. La définition de ces phases est une étape qui s'appuie d'une part sur les observations faites sur le matériel et d'autre part sur des calculs de spéciation qui permettent de déterminer vis-à-vis de quelles phases les solutions sont à l'équilibre.

La phase expérimentale a mis en évidence la nécessité de prendre en compte, dans le modèle, la dissolution cinétique du quartz et des carbonates, notamment de la calcite qui est majoritaire. L'échange ionique du zinc, du cadmium et du manganèse devra également être considéré. Une fois le modèle défini, les données disponibles dans la littérature et les données expérimentales permettront de caler ces paramètres.

7.1.1 Phases majeures et cinétique de dissolution

Les phases minérales définies dans le modèle ont été déterminées à partir de la caractérisation de la phase solide du sédiment (DRX) ainsi qu'en s'appuyant sur des calculs de spéciation et sur la littérature. Les calculs de spéciation aqueuse des lixiviats permettent de déterminer les phases minérales avec lesquelles les lixiviats sont en équilibre. Les indices de saturation de la solution, vis-à-vis des minéraux contenus dans la base de données, fournissent des éléments utiles à la compréhension des mécanismes contrôlant les éléments en solution. Par ailleurs, le calcul de spéciation permet de vérifier la qualité des données portant sur les concentrations des ions dosées en solution.

Les calculs thermodynamiques de spéciation aqueuse présentés ont été réalisés pour les différents lixiviats obtenus lors des essais cinétiques. Ils prennent en compte le pH, le Eh et les

Minéraux	1 h	14 h	72 h	216 h	1050 h
pH Eh = 0,4 V	6,79	6,86	6,95	6,89	6,95
MnHPO ₄	0,73	0,9	1,2	1,3	1,6
Quartz	-0,45	-0,1	0	0,3	0,6
Willemite (Zn ₂ SiO ₄)	-0,1	0,5	1,1	1,1	2,3
Gypse	-1	-1	-0,97	-0,95	-0,92
Anhydrite	-1,2	-1,2	-1,1	-1,1	-1,1
Ténorite (CuO)	-0,83	-0,6	-1	-1,1	-1
Otavite (CdCO ₃)	-1,1	-0,8	-0,3	-0,2	0,4
Hopeite (Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O)	-1,3	-1	-0,55	-0,8	0,6
Calcite	-1,6	-1,3	-0,8	-0,6	-0,1
ZnCO ₃ ·H ₂ O	-1,6	-1,4	-0,8	-0,6	0,05
Smithsonite (ZnCO ₃)	-1	-0,7	-0,2	-1,8	0,6
Zincite (ZnO)	-2,1	-2	-1,7	-1,8	-1,4
Hydroxylapatite	-1,7	-1,2	-0,5	-0,7	0,5
Rhodochrosite (MnCO ₃)	-3	-2,6	-1,9	-1,6	-1
Hydrozincite (Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆)	< -3	< -3	< -3	< -3	-0,5
Dolomite	< -3	< -3	-2,3	-2	-1

TAB. 7.1 – Indice de saturation des lixiviatés après 1, 14, 72, 216 et 1050 heures de temps de contact (base de données CHESS).

concentrations mesurées en solution. Les indices de saturation calculés vis-à-vis des principaux minéraux sont présentés dans le tableau 7.1.

Il arrive qu'une solution soit sur-saturée vis-à-vis d'un minéral lorsqu'un minéral ne peut précipiter même si les conditions thermodynamiques sont respectées. Ceci peut avoir lieu quand des processus intervenant dans la précipitation ne sont pas pris en compte par le modèle géochimique. En effet, le modèle s'appuie sur la notion d'équilibre thermodynamique et ne prend pas systématiquement en compte la cinétique, l'action d'un catalyseur, le stade de nucléation... À l'inverse une solution peut être sous-saturée lorsque le minéral n'est pas disponible en quantité suffisante ou bien lorsque sa dissolution est contrôlée cinétiquement. De plus, dans un système donné, les constantes de solubilité peuvent varier selon l'état de cristallinité et la pureté des phases minérales considérées.

Les carbonates

Les indices de saturation des carbonates : calcite, carbonate de zinc hydraté, smithsonite et rhodochrosite, augmentent progressivement avec le temps de contact et tendent vers l'équilibre. La cinétique de dissolution de la calcite, majoritaire dans le sédiment, contrôle vraisemblablement les carbonates en solution.

La dissolution cinétique des carbonates a largement été étudiée, et tout particulièrement celle de la calcite. Malgré les nombreux travaux menés, il reste des incertitudes sur les valeurs des taux de dissolution pour des conditions données. Ainsi les valeurs déterminées en laboratoire varient,

à pH 7, entre 10^{-6} et 10^{-5} mol/m²/s (Arvidson et al., 2003; van Cappellen et al., 1993; Svensson et Dreybrodt, 1992). Ces variations peuvent être attribuées aux conditions expérimentales mais également au matériel utilisé. De plus, elles sont plus importantes pour la calcite que pour d'autres carbonates, ce qui révèle le caractère complexe de sa dissolution (Arvidson et al., 2003). Il a été constaté que la présence de métaux, ou d'ions (par exemple PO₄³⁻) en solution, entraîne la réduction de son taux de dissolution. En effet, des processus de sorption sur les sites réactifs de ce minéral inhiberaient sa dissolution (Svensson et Dreybrodt, 1992). Pour un pH de 8,8, la vitesse de dissolution de la calcite diminue de $9,1 \times 10^{-8}$ à 4×10^{-9} mol/m²/s en présence d'une faible quantité de manganèse (2 μM) (Arvidson et al., 2003). Le cadmium adsorbé peut, quant à lui, réduire son taux de dissolution de 50% (Martin-Garin et al., 2003). En conditions naturelles, des mesures *in situ* ont montré que les vitesses de dissolution de la calcite sont trois fois plus lentes qu'en laboratoire ($1,65 \times 10^{-8}$ mol/m²/s) (Brown et Glynn, 2003).

La saturation vis-à-vis de la dolomite, dont la présence a été mise en évidence par DRX, n'est pas atteinte. Il est probable que le magnésium soit contrôlé par des cinétiques de dissolution lentes. Brown et Glynn (2003) ont mesuré pour la dolomie une vitesse de dissolution de $3,04 \times 10^{-6}$ mol/m²/s. Compte-tenu de la forte corrélation entre le calcium et le magnésium en solution dans tous les essais, on peut également supposer que le magnésium est associé à la calcite (co-précipitation). Les quantités de magnésium remobilisées sont environ 100 fois inférieures à celles du calcium, respectivement 40 μmol/L et 4 mmol/L. Par conséquent, dans le modèle présenté, seule la calcite pure a été prise en compte.

Le système des carbonates est donc susceptible de contrôler les concentrations de Zn et Cd en solution lorsque la saturation est atteinte. Ainsi, l'équilibre vis-à-vis de ZnCO₃:H₂O est atteint après 1050 heures. Les teneurs en zinc et en carbonates ayant augmentées en solution, le zinc en solution serait désormais contrôlé par ce minéral. Le système est légèrement sursaturé vis-à-vis de l'otavite. Ceci a déjà été observé dans d'autres systèmes (Fevrier, 2001). Ils existent différentes hypothèses citées pour expliquer cette sursaturation, dont une inhibition de la précipitation de l'otavite par des substances présentes dans le milieu qui complexeraient le cadmium en solution (matière organique dissoute, chlorures).

L'évolution des concentrations du manganèse en solution indique que celui-ci est associé à une phase minérale dont la dissolution est également cinétique (oxyde ou carbonate). En solution le manganèse semble être contrôlé par la rhodochrosite, puisque les concentrations tendent vers l'équilibre vis-à-vis de cette phase. Cependant, on ne dispose pas d'indications sur la forme sous laquelle il se présente initialement dans le système. Le manganèse peut également être associé à la calcite par des phénomènes de co-précipitation, d'adsorption ou d'absorption. Dans les simulations suivantes, il a été envisagé l'hypothèse pour laquelle le manganèse est sous forme de rhodochrosite (MnCO₃).

Le quartz

Les calculs de spéciation ont montré une saturation progressive des lixivats vis-à-vis du quartz. Ceci peut s'expliquer par la dissolution de phases silicatées tels que des feldspaths, ou de silice (SiO₂) sous forme de quartz ou amorphe. Dans les systèmes naturels, la solubilité de la silice aqueuse est souvent plus élevée que celle attendue lors d'un équilibre avec le quartz. D'après Rimstidt (1997), la solubilité de la silice aqueuse serait de 11 mg/L à 25 °C plutôt que 6 mg/L qui est une valeur largement acceptée. Le quartz est un constituant majeur du sédiment, il a été considéré que sa dissolution cinétique contrôle la silice aqueuse. L'équilibre entre les phases

Minéral	Vitesse de dissolution (s^{-1})
Silice amorphe	$7,32 \times 10^{-13}$
Quartz	$4,19 \times 10^{-14}$
α -Cristobalite	$1,71 \times 10^{-13}$
β -Cristobalite	$4,78 \times 10^{-13}$

TAB. 7.2 – Vitesses de dissolution à 25 °C pour différentes silices (Rimstidt et Barnes, 1980).

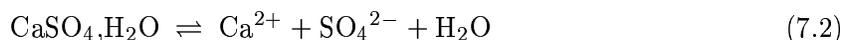
solide et aqueuse peut être décrit par la réaction suivante :



Selon la nature du solide, Rimstidt et Barnes (1980) ont noté qu'il existe différentes vitesses de dissolution selon qu'il s'agit du quartz, de la silice amorphe ou encore des cristobalites α et β (Tab. 7.2).

Les sulfates

Les indices de saturation vis-à-vis du gypse, de l'anhydrite et du sulfate de calcium, sont constants tout au long de l'essai cinétique ce qui laisse supposer que les lixiviats se sont équilibrés rapidement avec l'une de ces phases. Par ailleurs, l'état de sous-saturation laisse supposer que toute la fraction disponible a été dissoute. La présence d'ions sulfates en solution en concentration constante au cours de l'essai justifie l'hypothèse de la présence de minéraux facilement solubles. Par ailleurs, lors des premiers temps de contact le calcium et les sulfates sont en proportion équivalente (~ 3 mM), justifiant l'hypothèse du gypse comme source commune. Il a d'ailleurs été identifié, à l'état de traces, par diffraction X dans le sédiment utilisé. Il a donc été incorporé au modèle en quantité adéquate. La réaction de dissolution-précipitation peut s'écrire de la façon suivante :



La dissolution du gypse est très rapide. Noble et Randall (1998) observent que sa dissolution suit une loi cinétique d'ordre 1 qui varie selon les types de gypse de $5,46 \times 10^{-5}/s$ pour du CaSO_4 purifié à $2,5 \times 10^{-5}/s$ pour du gypse impur.

Les phosphates

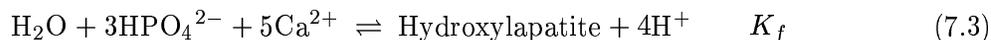
Les lixiviats sont tous sursaturés vis-à-vis de MnHPO_4 , ce qui laisse supposer que la précipitation est inhibée dans le système. La précipitation de MnHPO_4 sera donc par la suite exclue dans le modèle. L'hydroxylapatite évolue progressivement vers l'équilibre, pendant l'évolution des teneurs en solution est faible.

La précipitation de phosphates de calcium n'intervient que pour des solutions super-saturées ($\text{SI} > 10$) (van der Houwen et Valsami-Jones, 2001). Outre la présence de phosphore d'origine organique, le phosphate en solution est vraisemblablement contrôlé également par une ou plusieurs phases minérales. Les observations en microscopie ont effectivement permis d'identifier la présence de phosphate de calcium et de phosphate de fer (vivianite).

Source	$\log(K_f)$ à (25°C)
Base de données CHESS	3,0746
Base de données PHREEQC	3,421
Base de données Minteq	7,152
van der Houwen et Valsami-Jones (2001)	6,702

TAB. 7.3 – Constantes thermodynamiques de formation de l’hydroxylapatite.

Une étude des bases de données a révélé une dispersion des constantes d’équilibre thermodynamique de l’hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) pour la réaction de formation suivante (Tab. 7.3) :



Cette dispersion des constantes de formation est la conséquence de la multitude d’hydroxylapatites qui existent, chacune ayant des modes de formation et des structures cristallines différents. Ces différences peuvent également avoir des conséquences sur les cinétiques de dissolution (Guidry et Mackenzie, 2003). Les auteurs ont déterminé des constantes de dissolution pour des fluorapatites d’origine ignée et des fluorapatites carbonatées d’origine sédimentaire. A pH 7, les vitesses de dissolution sont de l’ordre de 10^{-10} mol/m²/s pour les premières et de 10^{-12} mol/m²/s pour les secondes. Ils constatent également que pour des pH inférieurs à 7, les vitesses de dissolution augmentent avec une diminution du pH. Tang et al. (2003) ont déterminé des constantes de dissolution pour des hydroxylapatites carbonatées comprises entre $1,6 \times 10^{-9}$ et 5×10^{-8} mol/m²/s (à 37 °C).

Les oxydes

Les lixiviats restent sous-saturés vis-à-vis des oxydes, zincite et ténorite. Le potentiel d’oxydo-réduction n’est pas assez élevé pour que les oxydes contrôlent les métaux en solution.

La willémitte

Les lixiviats sont progressivement sursaturés en willémitte (Zn_2SiO_4). C’est un minéral dont l’origine est supposée métallurgique. En effet, ce minéral précipite à hautes températures et il est rencontré dans les environnements miniers, à proximité des zones de fonderie (Parsons et al., 2001; Sidenko et al., 2001). Dans le sédiment étudié, Isaure (2001) a déjà observé ce minéral associé à des scories et a attribué sa présence à un héritage anthropique. La précipitation de ce minéral est peu probable dans les lixiviats et sera interdite dans le modèle.

Prise en compte de la dissolution cinétique

La démarche choisie pour la prise en compte de la dissolution cinétique des minéraux, consiste à paramétrer les vitesses de dissolution à partir des données expérimentales obtenues au cours de l’essai cinétique de désorption, en accord avec les autres essais. Comme rappelée ci-dessous, la loi cinétique (Eq. 7.4) définie dans CHESS est fonction de la surface volumique, A , du minéral. Ne disposant pas de cette donnée pour les minéraux du sédiment, une revue bibliographique a permis de fixer ces valeurs (Tab. 7.4) puis de caler la constante de dissolution, k_d . La surface

Minéral	Surface spécifique (m ² /g)	Méthodes	Références
Calcite	0,2 0,2 à 0,4	BET	(Martin-Garin et al., 2003) (Zachara et al., 1991)
Calcite (<i>in situ</i>)	0,002 à 0,02	microphotographie	(Brown et Glynn, 2003)
Dolomite (<i>in situ</i>)	0,015	microphotographie	(Brown et Glynn, 2003)
Rhodochrosite	0,91	BET	(Sternbeck, 1997)
Quartz	0,008 à 0,09	BET	(Rimstidt et Barnes, 1980) (Icenhower et Dove, 2000)
Fluorapatite sédimentaire	6,8 à 16	BET	(Guidry et Mackenzie, 2003)
Hydroxylapatite carbonatée	5,6	BET	(Tang et al., 2003)

TAB. 7.4 – Surfaces spécifiques de quelques minéraux.

spécifique et la constante de dissolution étant directement reliées entre elles, une surestimation de l'une entraînerait une sous-estimation de l'autre.

Soit la loi cinétique de dissolution définie dans le code CHESS :

$$\frac{dS}{dt} = A_d k_d |\Omega^m - 1|^n \quad \text{si} \quad \Omega < 1 \quad (7.4)$$

avec :

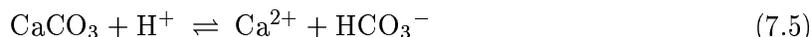
- k_d , la constante cinétique de dissolution (mol/m²/s),
- A , la surface volumétrique (m²/m³),
- m , n , des paramètres arbitraires de calage égaux à 1 par défaut,
- Ω , l'indice de saturation.

La présence de calcium en solution a également un rôle inhibiteur sur la dissolution de la calcite, ceci a été mis en évidence au cours des essais en colonne à force ionique imposée. Pour que le modèle prenne correctement en compte ce mécanisme, la loi de dissolution de la calcite a été ajustée à l'aide du paramètre de calage, m .

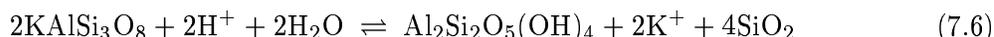
7.1.2 pH des lixiviats

Les résultats expérimentaux ont montré que le pH est tamponné, autour de 7, malgré la présence de carbonates dont la dissolution devrait élever le pH à des valeurs supérieures à 8. Au cours des différents essais, il varie de 6,6 pour de courts temps de contact à 7,6 dans les essais dynamiques. Le pouvoir tampon devra donc être pris en compte dans le modèle.

Dans les systèmes naturels, les principales réactions de neutralisation de l'acidité se font avec les carbonates et les silicates. On peut résumer les réactions avec les carbonates à celle de la calcite qui s'écrit de la manière suivante :



Lorsque la réaction se fait avec des silicates, la réaction s'écrit, par exemple, avec un feldspath potassique :



Site	Capacité d'échange ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
$\equiv\text{AHA}(1)\text{---COOH}$	6
$\equiv\text{AHA}(2)\text{---COOH}$	3
$\equiv\text{AHA}\text{---OH}$	1,6

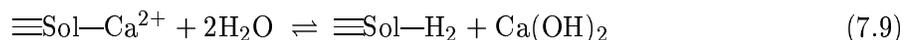
TAB. 7.5 – Sites de surfaces et capacité d'échange de l'acide humique Aldrich.

Les produits réactionnels correspondant sont le quartz et la kaolinite, ainsi que des cations alcalins en solution.

Calmano et al. (1993) décrivent également, les réactions suivantes comme capables de tamponner le pH d'un sédiment :

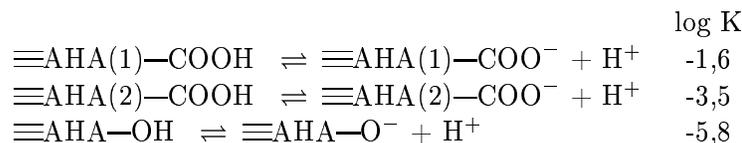


Dans les sols et les sédiments, le pouvoir tampon est, également en partie, attribué aux complexes argilo-humiques. Dans ces systèmes, les substances humiques se comportent comme des donneurs de protons entraînant l'acidité du milieu. Celle-ci est tamponnée par la présence de cations alcalins associés au complexe argilo-humique qui ont la possibilité de s'échanger avec les protons en solution. Plus précisément, la capacité d'échange cationique correspond à la quantité maximale de cations échangeables qui peuvent être adsorbés par le solide. Lorsque les sites sont disponibles en grandes quantités et qu'ils sont saturés par des cations alcalins (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+), le complexe possède une forte réserve alcaline qui lui permet de tamponner le milieu (Duchaufour, 2001). On résume alors le pouvoir tampon à l'équation suivante :



pour laquelle selon la pression de CO_2 , le pH varie entre 6,5 et 7,5.

Le sédiment étudié est riche en matière organique. Ainsi, dans le modèle, la présence d'acides humiques dont l'acidité est neutralisée par les bases échangeables du complexe argilo-humique a été retenue comme mécanisme prédominant. Pour cela, l'acide humique de Aldrich (AHA) est pris comme analogue aux substances humiques présentes dans le sédiment. Cette molécule, facilement disponible, a été largement étudiée, des données fiables sont donc disponibles. Cet acide possède deux types de sites carboxyliques et un type de site hydroxylique. Les propriétés de ces sites sont présentées dans le tableau 7.5 avec les réactions de surface suivantes :



7.1.3 Mécanismes d'adsorption

Les différents essais ont mis en évidence que certains métaux tels le zinc, le cadmium, le nickel et une fraction du manganèse sont disponibles sous forme échangeable. Leur concentration en solution est contrôlée directement par le calcium, le cation dominant.

	Surface spécifique m ² /g	Sites de surfaces cmol ⁺ /kg
Matières organiques	~1000	100-300
Smectites	700-800	80-120
Illite	100-200	20-40

TAB. 7.6 – Propriétés de surface de certaines phases présentes dans le sédiment de Lallaing (Alloway, 1995; Rybicka et al., 1995).

Deux types de modèles existent afin de décrire les phénomènes d'adsorption. Le modèle d'échange cationique, le plus simple, permet de décrire la compétition entre plusieurs ions pour des sites de surfaces de même type. Le modèle de complexation de surface, quant à lui, prend en compte, entre autres, les effets du pH sur divers types de site de surface. Ce dernier a été utilisé à plusieurs reprises pour modéliser la rétention des métaux sur des sédiments (Bordas et Bourg, 2001; Wang et al., 1997). Il donne une meilleure représentation des phénomènes de surface. Cependant le modèle d'échange cationique a été retenu, d'une part pour sa simplicité de mise en oeuvre et d'autre part car le système étudié est soumis à de faibles variations de pH qui ne nécessitent pas *a priori* leur prise en compte dans les processus de surface.

L'approche de Bordas et Bourg (2001) et Wang et al. (1997) a consisté à appliquer des propriétés globales au sédiment. Ainsi, ils ont définis des constantes de complexation de surface pour le sédiment, qui tiendraient compte d'un mélange d'oxydes amorphes, d'argiles et de substances humiques. En effet, dans les sédiments, les mécanismes d'échange ionique se déroulent le plus souvent à leur surface. De même, dans notre système géochimique modèle, plutôt que d'attribuer les propriétés de surface à chacune des phases présentes, une phase fictive a été définie. Cette phase peut être assimilée à un complexe argilo-humique.

Le complexe argilo-humique

Le complexe argilo-humique (CAH) est défini comme ayant des sites de surface disponibles pour l'échange ionique et sa dissolution n'est pas permise. Globalement, le sédiment possède 10% de carbone organique et 10 à 15% d'argiles, on considérera donc que la CAH représente environ 10% de la masse du sédiment.

Les processus de surface définis permettent de prendre en compte les phénomènes de sorption vis-à-vis des métaux échangeables, mais également le pouvoir tampon du sol contrôlé par les cations échangeables qu'il contient. Sa surface spécifique a été définie comme égale à 500 m²/g qui est une valeur moyenne entre les argiles et la matière organique (Tab. 7.6). La CEC du sédiment s'élève à 12,2 cmol⁺/kg ce qui correspond aux valeurs observés par Wang et al. (1997) sur des sédiments naturels. ceux-ci présentaient des surfaces spécifiques comprises entre 6,9 et 16 m²/g et des densités de site de surface entre 1,03 et 14,98 cmol⁺/kg.

En considérant que la CEC dépend uniquement du CAH et que celui-ci représente 10% de la masse totale du sédiment, on estime la densité de site de surface du CAH à 122 cmol⁺/kg.

Deux types de site ont été définis sur cette phase :

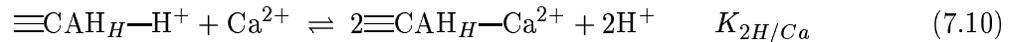
- ≡CAH_H—, pour les échanges avec les protons afin de tamponner le milieu,
- ≡CAH_M—, pour l'échange ionique entre le calcium et les métaux échangeables.

Ce type de distinction a déjà été décrite sur des argiles pour lesquelles une partie des sites de surface participe au pouvoir tampon (Windt et al., 2004). Dans le système étudié, cette distinction a été retenue car le pH varie peu au cours des expérimentations. Il est donc probable, que l'effet tampon ait peu d'influence sur l'échange ionique entre le calcium et les métaux. Par ailleurs, il est admis que les protons occupent des sites de surface différents des métaux, notamment sur les argiles où l'on distingue les sites en bordure de feuillets et les sites interfoliaires.

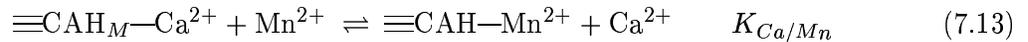
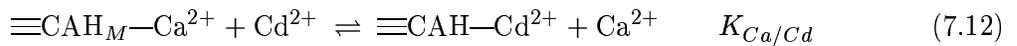
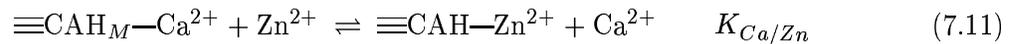
La somme totale des sites de surface du système modèle doit correspondre à la CEC dosée pour le sédiment étudié. En tenant compte de la surface spécifique et de la quantité de CAH présent dans le système, la CEC a pour équivalence $2,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Les réactions suivantes ont été définies dans la base de données, les constantes d'échange seront calées lors des simulations avec CHESSE.

Pour les mécanismes de neutralisation de l'acidité :



Pour les mécanismes de mobilisation des métaux échangeables :



7.2 Simulations des essais en réacteurs fermés

Après avoir défini les phases minérales et organiques susceptibles de contrôler la chimie des lixiviats ainsi que les mécanismes potentiels, les paramètres thermodynamiques et physico-chimiques ont été ajustés en fonction des données expérimentales. Le calage simultané des différents paramètres à partir des essais cinétiques de désorption et des essais de lixiviation en cascade, permet d'aboutir à un système modèle valable pour les deux essais. L'intérêt de disposer de plusieurs expérimentations est de permettre de caler les paramètres en parallèle en imposant qu'une même valeur soit utilisée pour chaque paramètre et pour toutes les simulations.

Ces paramètres sont les quantités de minéraux et d'acides humiques en contact avec la solution, les vitesses de dissolution de la calcite, du quartz et de la rhodochrosite, considérée comme source de manganèse, ainsi que les constantes d'échange ionique.

7.2.1 Simulation du pH

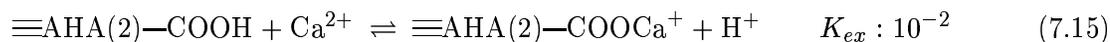
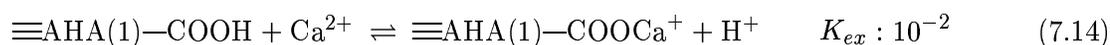
Un acide humique a été introduit dans le système en tant que source de proton comme analogue à la matière organique. Le sédiment contient environ 10 % de carbone organique total. Les acides humiques contiennent 50 à 60% de carbone, 55% dans le cas de l'Acide Humique de Aldrich (AHA) (Kim et al., 1990). Pour un ratio liquide/solide de 10 et en considérant que tout le carbone organique est sous forme de AHA, on estime que le système contient alors environ 18 g/L d'AHA. Cependant compte-tenu de la densité de site des substances humiques, cette hypothèse entraîne une production d'acidité bien supérieure à celle observée dans le système. Il est en effet probable que la matière organique du sédiment ne soit pas aussi réactive que des acides humiques purs notamment si tous les sites ne sont pas accessibles.

Afin de reproduire correctement le pH dans les trois essais, la quantité d'AHA, le nombre de site d'échange et la constante d'échange ont été calés en fonction des résultats expérimentaux. La quantité de AHA calée (2 g/L avec une surface spécifique de 500 m²/g) permet de reproduire correctement le pH, elle serait donc équivalente à l'ensemble des sites réellement disponibles dans le sédiment. La constante d'échange K_H a été calée en fonction de la quantité et de la nature de l'acidité. Elle est donc relative à ce système c'est-à-dire à la quantité d'AHA et à leurs propriétés de surface. Ces facteurs ont été calés afin d'obtenir des simulations satisfaisantes pour l'ensemble des essais (Fig. 7.1). Ainsi, la quantité de site a été adaptée et la capacité d'échange est supérieure à celle définie lors de la mesure de la CEC. Ceci peut être dû au fait que la mesure de CEC se fait au pH du sol, *i.e.* neutre dans le cas d'un sédiment tamponné, et ne tient pas compte du pouvoir de neutralisation des sites vis-à-vis de l'acidité de l'AHA introduit.

L'effet tampon attribué dans ce modèle au complexe argilo-humique a été défini dans la base de données avec les paramètres suivants :

- Capacité d'échange : 3,8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$
- K_H : 10,7

Le mécanisme qui tamponne le milieu libre du calcium qui est en conséquence surestimé par rapport aux expérimentations (+ $\sim 1,5$ mmol/L). Compte-tenu de la déprotonation des sites de surfaces de l'acide humique, il est possible que du calcium puisse se fixer sur ces sites contrebalançant ainsi le calcium libéré par le CAH. La base de données a donc été complétée en décrivant une réaction de complexation de surface entre les sites carboxyles et les ions Ca^{2+} :



Les constantes sont en accord avec les gammes de valeurs rencontrées dans la littérature pour des substances humiques (Benedetti et al., 1995; Tipping, 1993).

7.2.2 Dissolution des phases minérales

Les sulfates

La quantité de gypse contenue dans le sédiment a été déterminée à partir des teneurs initiales en calcium et en sulfates en solution (Fig. 7.2). D'après les calculs, le sédiment étudié contiendrait 0,57 % de gypse dont la totalité se dissout rapidement. Dans le cas des essais en réacteurs fermés, la prise en compte d'une cinétique de dissolution ne s'est pas révélée nécessaire étant donné les temps de contact relativement longs. Cependant, pour la simulation des essais colonne elle a dû être prise en compte. Une fois en solution, les sulfates ne réagissent pas, ils peuvent ainsi être assimilés à des traceurs, notamment dans l'essai en cascade où ils permettent de suivre le renouvellement de la solution (5/6 toutes les 24 heures).

Les carbonates

Les cinétiques de dissolution de la calcite et de la rhodochrosite ont été paramétrées en calant le modèle avec les données de batchs (Fig. 7.3).

Lors de la lixiviation en cascade, les lixiviats montrent une augmentation des carbonates en solution lors des dernières étapes (Fig. 7.3) alors que le modèle simule une légère diminution. Ceci

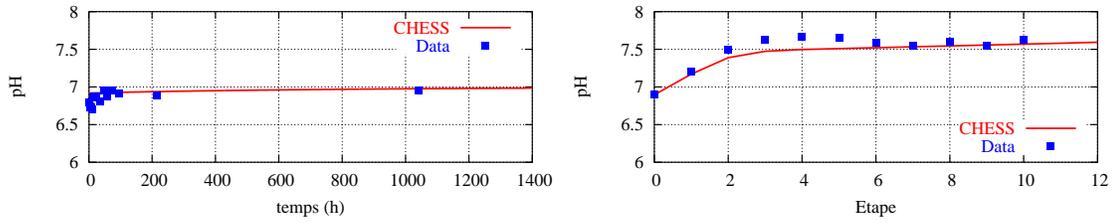


FIG. 7.1 – pH mesurés et simulés avec CHESSE au cours des essais cinétiques en batch (à gauche) et en cascade (à droite).

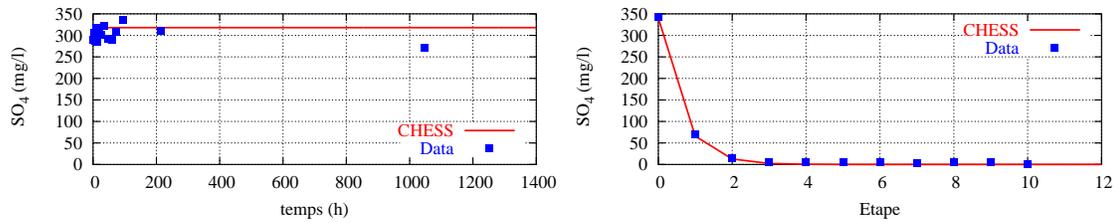


FIG. 7.2 – Concentrations en sulfates mesurées et simulées avec CHESSE au cours des essais cinétiques en batch (à gauche) et en cascade (à droite).

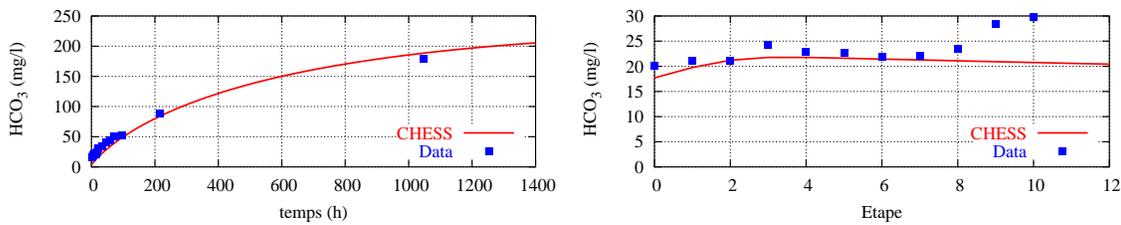


FIG. 7.3 – Concentrations en bicarbonates simulées avec CHESSE et au cours des essais cinétiques en batch (à gauche) et en cascade (à droite).

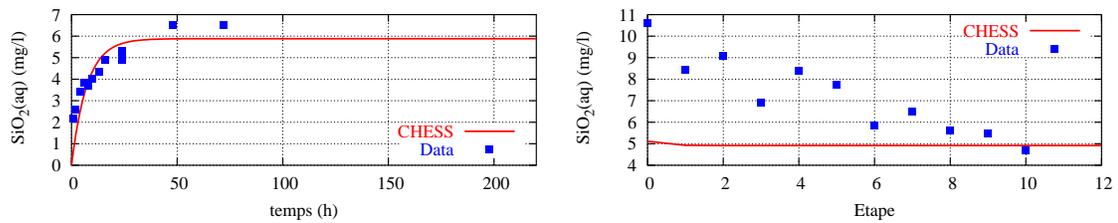


FIG. 7.4 – Concentrations en silice aqueuse simulées avec CHESSE et au cours des essais cinétiques en batch (à gauche) et en cascade (à droite).

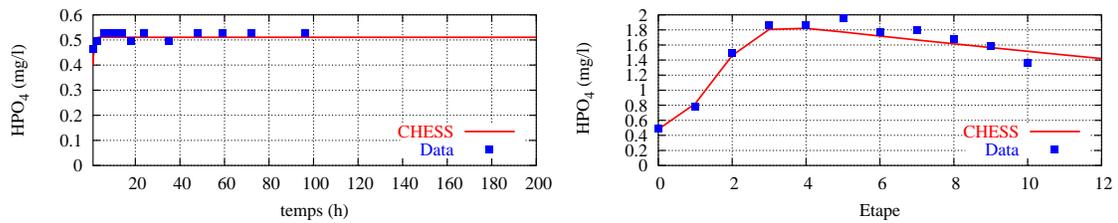


FIG. 7.5 – Concentrations en phosphates aqueux simulées avec CHESSE et au cours des essais cinétiques en batch (à gauche) et en cascade (à droite).

est la conséquence de l'augmentation du pH, qui augmente l'indice de saturation et ralentit par conséquent la dissolution de la calcite. Au contraire, dans les expériences cette augmentation pourrait s'expliquer par une augmentation de l'activité biologique du fait de la remise en eau du sédiment. Cet effet serait masqué dans les essais cinétiques car négligeable comparé à la quantité de carbonates produite par la dissolution de la calcite.

La silice

L'évolution de la silice en solution dans les essais cinétique de désorption est attribuée à la dissolution cinétique du quartz. Dans l'essai en cascade, les teneurs en silice diminuent alors que le modèle prévoit une production constante de silice aqueuse, contrôlée par le temps de contact. S'il y avait une mise en solution initiale de silice colloïdale puis lessivage, l'évolution des teneurs en solution serait comparables à celles d'un traceur, *i.e.* les sulfates. L'évolution des concentrations de silice en solution est plus linéaire, ce qui suggère plutôt la mise en solution de colloïdes à chaque étape en quantité de plus en plus faible. Le nombre d'étapes n'est pas suffisant, mais la quantité de silice en solution devrait tendre vers l'équilibre avec le quartz. Ce mécanisme de production colloïdale n'étant pas simulé par le code, cette hypothèse n'a pas été testée.

Les phosphates

Compte-tenu de la diversité des constantes de formation de l'hydroxylapatite, la constante thermodynamique d'équilibre a été calée sur les données expérimentales, $\log(K_f) = 3,8$, cette valeur est en accord avec la littérature (Tab. 7.3). L'hydroxylapatite est très sensible aux conditions de pH, ainsi le calage des expérimentations est directement fonction de la simulation des variations de pH. Par ailleurs, les variations du phosphore dissous au cours des simulations, s'explique par les variations des ions Ca^{2+} qui contrôlent l'indice de saturation de l'hydroxylapatite. Afin de simuler correctement les essais cinétiques et en cascade, une cinétique a été appliquée sur la dissolution de ce minéral.

7.2.3 Échanges ioniques

Le calcium contrôle directement la mobilisation des métaux échangeables. Ainsi, pour obtenir une modélisation correcte de la mobilisation de ces métaux, il est nécessaire que le calcium en solution soit correctement simulé par le modèle.

Le modèle reproduit correctement les teneurs en calcium en solution (Fig. 7.6). Le calcium est initialement mis en solution suite à la dissolution instantanée du gypse, dont la concentration est imposée par la quantité de minéral disponible, puis la dissolution cinétique de la calcite contrôle une seconde source de calcium en solution. Dans l'essai en cascade, les teneurs en calcium initiales, sont rapidement épuisées par le renouvellement de la solution puis à partir de la troisième étape, elles sont contrôlées par la dissolution de la calcite durant chacune des étapes suivantes (24 h).

Afin de tester le mécanisme d'échange ionique dans le modèle, il a fallu intégrer les réactions décrites précédemment (Eq. 7.11). La quantité de sites disponibles pour ces échanges, attribuée au complexe argilo-humique (CAH) est égale à la CEC. Celle-ci serait équivalente à $2,4 \mu\text{eq}/\text{m}^2$, soit une quantité de sites disponibles pour l'échange de cations divalents de $1,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

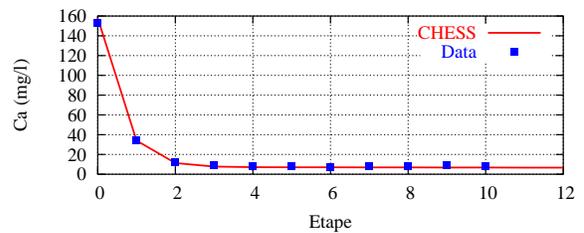
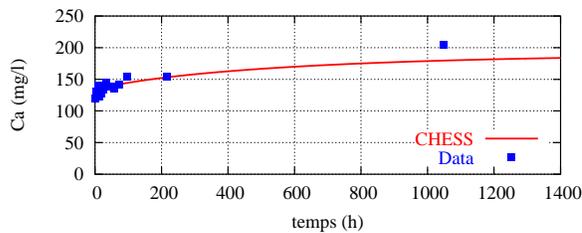


FIG. 7.6 – Simulation du calcium dans les essais de lixiviation cinétique (à gauche) et en cascade (à droite).

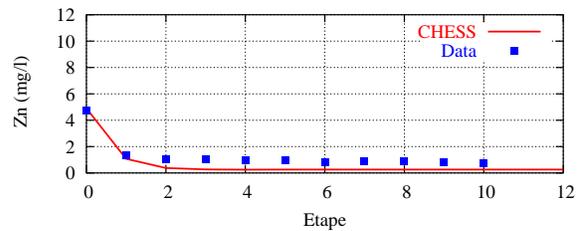
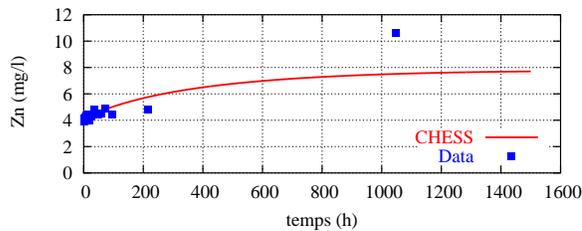


FIG. 7.7 – Simulation du zinc dans les essais de lixiviation cinétique (à gauche) et en cascade (à droite) avec uniquement prise en compte de l'échange ionique.

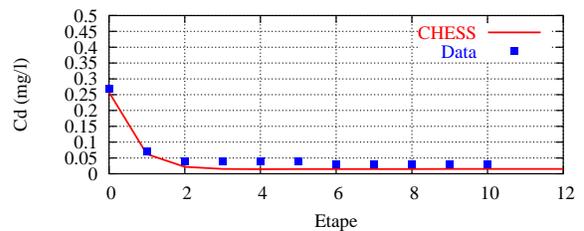
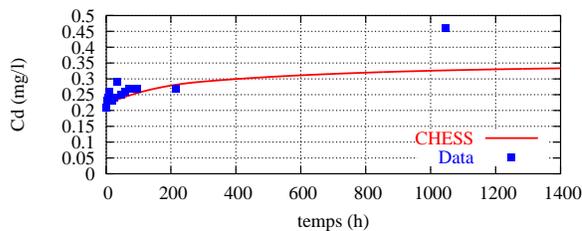


FIG. 7.8 – Simulation du cadmium dans les essais de lixiviation cinétique (à gauche) et en cascade (à droite) avec uniquement prise en compte de l'échange ionique.

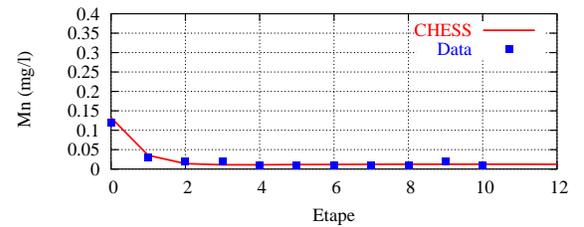
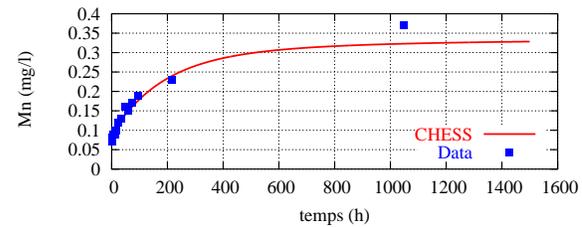


FIG. 7.9 – Simulation du manganèse dans les essais de lixiviation cinétique (à gauche) et en cascade (à droite) avec uniquement prise en compte de l'échange ionique.

Un autre facteur à déterminer est la quantité de métaux présents en position échangeable. En effet, lors d'essais de désorption ou de lessivage, le matériel est initialement contaminé et les sites de surface sont occupés par les métaux échangeables. A l'inverse des essais d'adsorption, où les sites "propres" sont progressivement contaminés. Or, le code CHES ne permet pas de définir l'état initial du complexe d'échange. Dans le modèle, il faut donc définir une quantité de métaux en solution qui se fixera sur les sites de surface. La fraction totale échangeable de chacun des métaux n'a pas été définie, mais à la vue des pourcentages extraits au cours des différents essais de lixiviation et des extractions simples (section 6.8), 10% de la teneur

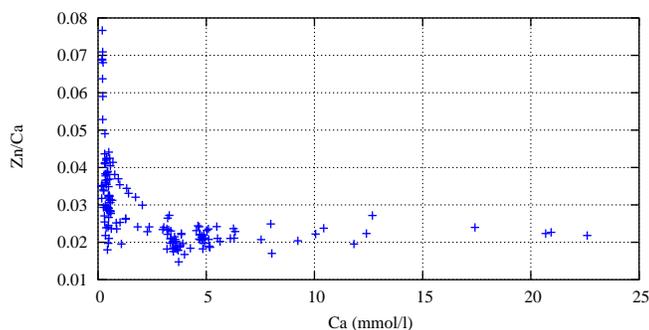


FIG. 7.10 – Rapport Zn/Ca en fonction des teneurs en calcium (en mmol/L) en solution.

totale de chacun des métaux a été introduite dans le modèle. Cette quantité est suffisante pour reproduire l'ensemble des essais, si celle-ci avait été trop faible, le lessivage se serait atténué progressivement ce qui n'a pas été observé au cours des essais en colonne. Enfin, en adaptant les constantes d'échange pour chacun des métaux, il a été possible d'obtenir les simulations présentées dans les figures 7.7, 7.8 et 7.9.

Les constantes d'échanges définies pour le CAH sont présentées ci-dessous :

Métal	$\log K_{Ca/Me}$
Cd	0,3
Zn	0,25
Mn	0,02

Dans la phase expérimentale, il a été démontré que le manganèse est contrôlé d'une part par une phase minérale dont la dissolution est cinétique et d'autre part par le calcium. Pour de faibles concentrations en calcium, les concentrations en manganèse sont contrôlées par la dissolution cinétique de la rhodochrosite. Ainsi, le modèle reproduit correctement les données expérimentales, lors de toutes les étapes de la lixiviation en cascade (Fig. 7.9). Par contre, pour le zinc et le cadmium, l'échange ionique seul ne permet pas de simuler correctement les concentrations de ces deux éléments pour de faibles concentrations en calcium, c'est-à-dire à partir de la troisième étape de l'essai en cascade (Fig. 7.7 et 7.8).

Selon le choix des constantes de sélectivité pour le zinc et le cadmium, on surestime les métaux mobilisés pour des teneurs élevées en calcium pour reproduire correctement les teneurs pour de faibles valeurs. La relation entre les métaux et le calcium n'est donc pas strictement linéaire, comme illustré par les corrélations, présentées figure 6.27 (page 112). Ainsi, pour des concentrations en calcium inférieures à 0,5 mmol/L, les teneurs en zinc et en cadmium en solution ne seraient pas uniquement contrôlées par le calcium. En effet, la figure 7.10 montre bien que les rapports Zn/Ca sont fortement dispersés pour de faibles teneurs en calcium.

Une interprétation possible serait l'existence d'une seconde source de zinc et de cadmium indépendante du calcium, comme la dissolution d'une phase minérale. Bien qu'aucune phase minérale contenant du zinc ou du cadmium n'ait été identifiée lors de la caractérisation, des carbonates ou des oxydes pourraient être présents dans le sédiment en faible quantité. De fait, un carbonate de zinc ($ZnCO_3 \cdot H_2O$) et un carbonate de cadmium ($CdCO_3$) ont été arbitrairement introduits dans le modèle. Les lixiviats étant sous-saturés vis-à-vis de ces minéraux durant les 200 premières heures, une vitesse de dissolution cinétique a donc été appliquée à

ces minéraux. Cependant, ce mécanisme n'est pas entièrement satisfaisant car la cinétique doit être assez faible pour que le modèle simule toujours correctement les essais cinétique en batch. Pour ces essais, aucune cinétique n'avait été mise en évidence.

Il est difficile de simuler l'essai cinétique après 1050 heures de temps de contact. Le cadmium en solution est limité par l'indice de saturation de l'otavite. Cette sursaturation, observée dans les essais, est progressivement atteinte en raison de la dissolution d'autres minéraux carbonatés dans le système. Ainsi, dans le modèle, la précipitation de l'otavite (CdCO_3) a été inhibée en imposant une cinétique de précipitation lente.

Les essais de désorption en batch et en cascade, ont permis de définir le sédiment modèle à l'aide du code de calcul CHESS. Afin de reproduire correctement les données expérimentales, les constantes de dissolution cinétique ont été calées, ainsi que les constantes thermodynamiques d'échange. La constante de formation de l'hydroxylapatite a également été ajustée. Comme illustré par les différentes figures, le modèle reproduit correctement un certain nombre d'éléments en solution. A partir de ce modèle, il a été entrepris de simuler les expérimentations en colonne.

7.3 Simulation des essais en colonne à force ionique imposée

Il a été choisi de présenter uniquement la modélisation des essais colonne à force ionique imposée. Ces essais illustrent d'une part le lessivage rapide des éléments solubles, et d'autre part le rôle du calcium sur la chimie de la solution et la mobilisation des métaux échangeables. L'essai simulé consiste à injecter de l'eau déminéralisée au début de la lixiviation, puis après 76,6 heures ($45 V/V_p$), la solution éluante est remplacée par une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 5 mM.

Les essais ont été simulés en intégrant le sédiment modèle, défini précédemment, au code de transport réactif HYTEC. Le passage du modèle adapté aux essais en batch à celui adapté aux essais en colonne nécessite de prendre en compte le transport en milieu poreux. Pour cela, il faut quantifier les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux, notamment à l'aide des traçages réalisés durant les essais en colonne ainsi qu'à l'aide du rapport liquide/solide du système. Ce dernier a dû être déterminé afin de considérer correctement la chimie et de garder les mêmes paramètres que ceux appliqués en batch.

7.3.1 Hydrodynamique

Les propriétés hydrodynamiques de la colonne ont été déterminées à partir de la simulation du traçage au brome réalisé au cours de l'essai. Le débit et la durée d'injection du traceur, sa concentration ainsi que la porosité totale du système sont connus. Le paramétrage du coefficient de diffusion ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) et de la dispersivité de la colonne ($0,01 \text{ m}$)¹ ont permis de caler la courbe d'éluion du traceur (Fig. 7.11).

Un effet de traîne est observé après l'arrêt du traceur. Malgré l'hypothèse que le brome est un ion non réactif, il interagit vraisemblablement avec le milieu. Il y a donc un retard dans le transport qui induit cette traînée. Ce phénomène est plus marqué dans les colonnes de petit diamètre (2,5 cm) qui sont proportionnellement plus longues (11,6 cm), que dans lors des traçages réalisés sur les colonnes de 10 cm de diamètre, plus courtes (6,5 cm), dont une courbe est présentée sur la figure 6.7 (page 92).

¹ on renvoie le lecteur à l'équation générale de l'écoulement (page 43) pour la définition de ces termes.

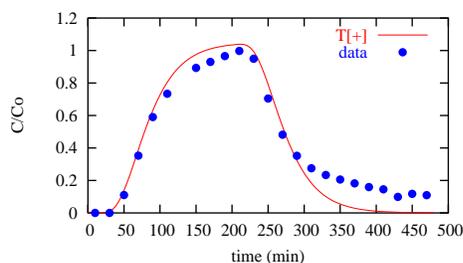


FIG. 7.11 – Simulation de la courbe d'élution du traceur.

7.3.2 Couplage chimie-transport

Afin de garder un modèle unique entre les essais en batch et en colonne, la même base de données a été utilisée (réactions et composants identiques). Les constantes cinétiques de dissolution et les constantes thermodynamiques d'échange paramétrées sont également les mêmes pour les différents essais.

Les quantités de phases présentes dans le système ont été adaptées à l'expérience simulée. Alors que le rapport liquide/solide est de 10 dans les batchs, il est de 0,45 dans la colonne.

$$\frac{L}{S} = \frac{V_t \omega}{V_t(1 - \omega)\rho_{sed}} \quad \text{soit} \quad \frac{L}{S} = \frac{V_p}{M_{sed}}$$

Si on considère ω , comme égale à la porosité cinématique, ω_c .

avec :

- V_t et V_p : le volume total et le volume de pore de la colonne,
- ω , la porosité,
- ρ_{sed} , la masse volumique du sédiment,
- M_{sed} : la masse de sédiment dans la colonne.

A partir des rapports liquide/solide il est possible d'adapter le modèle utilisé pour les réacteurs fermés à la colonne. Le tableau 7.7 présente les principales caractéristiques du modèle élaboré ainsi que les masses de composants introduites pour les essais en réacteurs fermés et en colonne. Les quantités des phases majeures ont été adaptées au rapport liquide/solide de la colonne, c'est-à-dire elles ont été multipliées par un facteur unique (22,2), en maintenant les surfaces spécifiques ainsi que le nombre de sites de surface constants. Cet ajustement a permis des simulations correctes des données expérimentales mis à part pour le pH.

Afin de diminuer l'acidité produite par l'acide humique d'Aldrich, la quantité disponible a été diminuée d'environ 30% par rapport à ce qui a été estimé par le facteur multiplicateur (Tab. 7.8). Ainsi, le modèle a permis de reproduire le pH (Fig. 7.12).

L'ajustement du modèle aux données expérimentales a également impliqué de prendre en compte la dissolution cinétique du gypse. La figure 7.13 présente les simulations en tenant compte de la cinétique de dissolution du gypse paramétrée sur ces données. La cinétique étant suffisamment rapide, elle ne modifie pas le comportement du calcium et des sulfates en solution lors des simulations en réacteurs fermés. L'injection de la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, après 76,6 h, est correctement simulée par le modèle, les concentrations en calcium se stabilisent aux alentours de 200 mg/L, soit 5 mM. En conséquence, l'augmentation du calcium en solution mobilise le zinc, le cadmium et le manganèse en quantité comparable aux données expérimentales (Fig. 7.13).

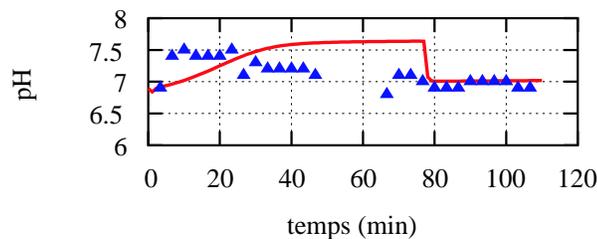


FIG. 7.12 – Simulation du pH lors de l'essai en colonne sans prise en compte de la cinétique de dissolution du gypse : injection de la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ après $45 V_p$ (76,6 h).

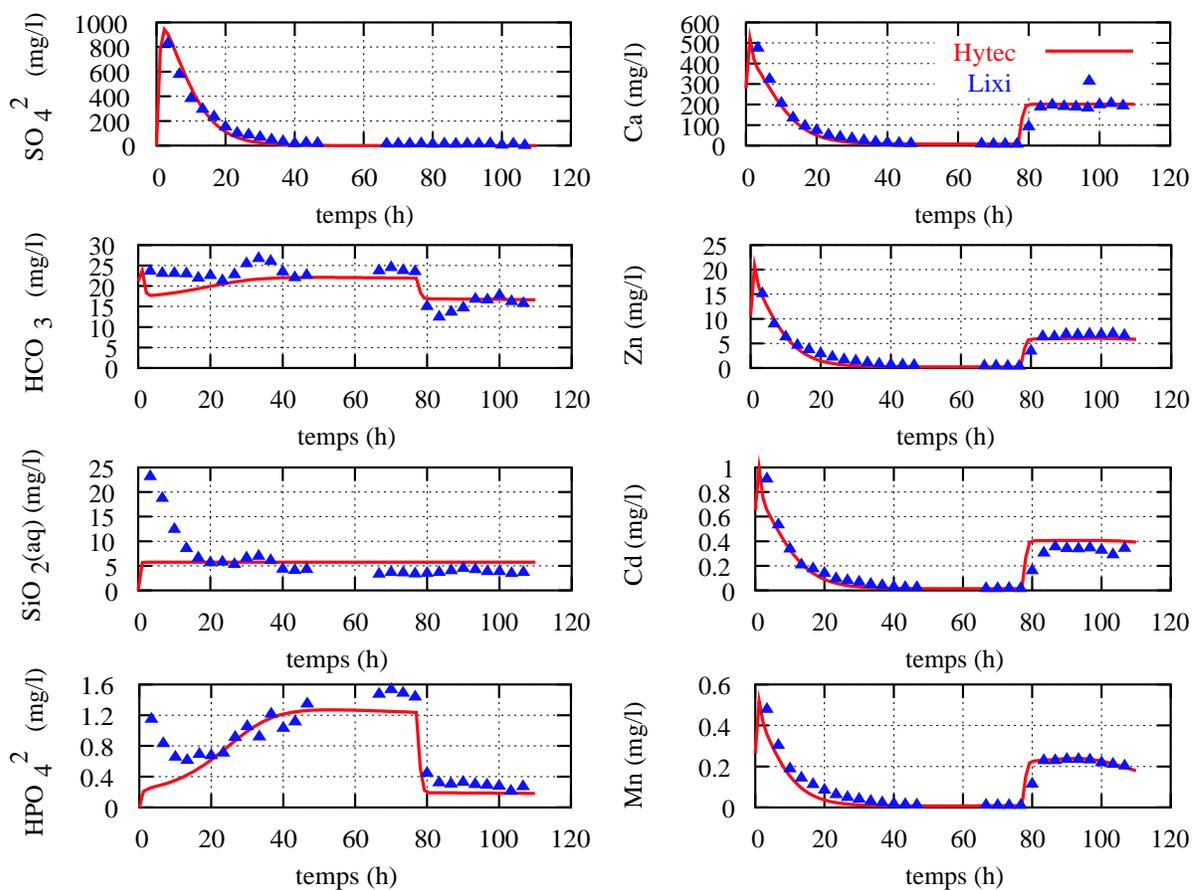


FIG. 7.13 – Courbes d'élution des sulfates, calcium, silice aqueuse, cadmium, carbonates, zinc, phosphates et manganèse au cours de l'essai en colonne à force ionique imposée : injection de la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ après $45 V_p$ (76,6 h).

Minéraux	Surface spécifique (m ² /g)	Vitesse de dissolution (mol/m ² /s)	Concentration en batch (mmol/L)	Concentration en colonne (mmol/L)
Quartz	0,01	10 ⁻⁸	665	14,8×10 ³
Calcite	0,04	2,85×10 ⁻⁸ , m=0,1	75	1,66×10 ³
Gypse	0,01	2×10 ⁻⁵	3,31	73,5
Rhodochrosite	0,9	1,6×10 ⁻⁸	8,7×10 ⁻³	0,19
Hydroxylapatite	1	9×10 ⁻¹⁰	0,2	4,4
ZnCO ₃ ·H ₂ O	0,02	3×10 ⁻⁷	0,14	3,1
Otavite	0,015	10 ⁻⁷	0,0115	0,26

TAB. 7.7 – Propriétés des minéraux définis dans le modèle.

Phases	Surface Spécifique (m ² /g)	Capacité d'échange (μmol/L)	Concentration en batch (m ² /L)	Concentration en colonne (m ² /L)
AHA	500	≡AHA(1)—COOH : 6	1000	1,7×10 ⁴
		≡AHA(2)—COOH : 3		
		≡AHA—OH : 1,6		
CAH	500	≡CAH _H — : 3,8	5000	1,11×10 ⁵
		≡CAH _M — : 1,2		

TAB. 7.8 – Propriétés des surfaces d'échange définies dans le modèle.

Comme pour l'essai en cascade, les concentrations élevées en silice aqueuse, observées pour les premiers volumes élués, ne sont pas reproduites par le modèle (Fig. 7.13). Ici aussi, une mobilisation des fines lors de l'injection de l'eau permettrait d'expliquer ces concentrations. Ensuite, les concentrations sont en équilibre avec le quartz.

Le comportement du phosphate et des carbonates en solution est globalement reproduit par le modèle (Fig. 7.13). L'injection du calcium inhibe la dissolution de l'hydroxylapatite et de la calcite. Toutefois, dans les premiers volumes élués, les quantités de phosphates en solution ne sont pas reproduites. Ceci rejoint l'hypothèse que dans les premiers lixiviats le phosphore est probablement mobilisé suite à une association avec la matière organique dont la concentrations est plus élevée au début de l'essai.

L'échange ionique permet de reproduire correctement la mobilisation du zinc, du cadmium et du manganèse suite à l'injection de la solution de Ca(NO₃)₂ (Fig. 7.13). La figure 7.14 présente l'évolution de la fraction fixée en zinc, en cadmium et en manganèse sur le sédiment au cours de l'essai en colonne. Ces valeurs calculées illustrent le fait qu'au cours de la lixiviation, suite à la dissolution cinétique d'une phase manganifère, la fraction de manganèse retenue par échange ionique augmente. Au début de l'essai, puis après l'arrivée de la solution de Ca(NO₃)₂, les quantités en métaux échangeables diminuent rapidement à cause de leur remobilisation par le calcium très concentré en solution. Pour de faible minéralisation de la solution éluante, on constate que les concentrations fixées en cadmium et en zinc sont relativement stables, la perte liée à l'échange ionique est compensée par des sources secondaires, telle la dissolution des carbonates de zinc et de cadmium intégrés au modèle. A l'inverse, le manganèse échangeable est renouvelé en quantité significative. En fin d'essai, la fraction fixée est supérieure à celle disponible initialement. Ce résultat numérique est cohérent avec les données expérimentales, obtenues notamment par extraction simple sur le sédiment avant et après lixiviation à l'eau.

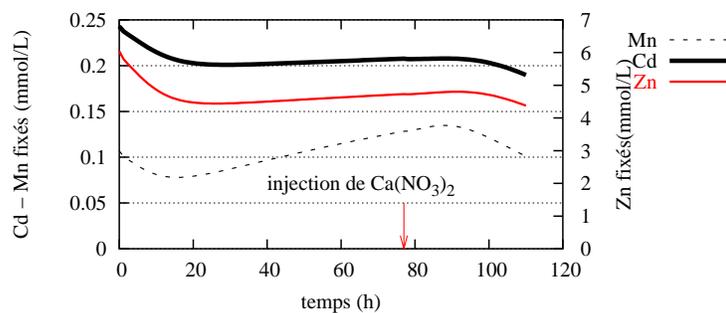


FIG. 7.14 – Évolution de la fraction de zinc, de cadmium et de manganèse adsorbée sur le complexe argilo-humique (en mmol/L).

7.4 Conclusion

Afin de comprendre les mécanismes responsables de la mobilisation des métaux dans les sédiments de curage, une large étude expérimentale a été réalisée. Ces résultats ont permis de proposer plusieurs mécanismes et les phases majeurs ayant un rôle dans la mobilisation des métaux au sein du matériel étudié. Certains de ces facteurs sont fortement interdépendants et les effets qui en résultent sont difficilement quantifiables. Ainsi, afin de tester les différentes hypothèses, une approche par modélisation hydrogéochimique a été appliquée.

Le modèle de sédiment a été décrit en intégrant les principales phases telles la calcite, le gypse, le quartz, la rhodochrosite, l'hydroxylapatite ainsi qu'un complexe argilo-humique. Les vitesses de dissolution cinétiques ont été paramétrées, d'après les données expérimentales et comparées avec celle de la littérature lorsque cela était possible. La constante de formation de l'hydroxylapatite a été adaptée aux données, cependant, cette nouvelle valeur reste comprise dans la gamme des valeurs connues. Il a également fallu compléter le modèle par la prise en compte de l'échange ionique entre le calcium et les métaux afin de reproduire correctement la mobilisation du zinc, du cadmium et du manganèse en relation avec le calcium. Pour cela des constantes de sélectivité pour chacune des réactions ont dû être calées.

Le paramétrage croisé entre les différents essais, batch et colonne, a permis d'aboutir à un modèle, décrit par un seul jeu de paramètres, capable de simuler l'ensemble des essais de façon satisfaisante. La simple conversion des quantités de minéraux présents dans les réacteurs fermés a permis de simuler correctement la lixiviation en colonne. Le modèle établi est donc suffisamment robuste pour permettre ce changement d'échelle et les mécanismes proposés sont adaptés. Par la suite, il faudrait intégrer au modèle les mécanismes contrôlant les éléments tels le fer et l'arsenic qui n'ont pas été pris en compte pour l'instant.

La prise en compte de l'échange ionique par le modèle, permet de reproduire correctement la mobilisation du zinc, du cadmium et du manganèse disponibles sous forme échangeable, soulignant ainsi que le calcium a un rôle majeur. Ce résultat indique donc que dans des sédiments contaminés mis en dépôt, les métaux peuvent se fixer de manière réversible c'est-à-dire sous forme échangeable. Selon les quantités fixées sur le sédiment et la minéralisation des eaux qui les percolent, les métaux peuvent être remis en solution dans des proportions significatives.

Troisième partie

Étude de la mobilité des polluants inorganiques à l'échelle d'un site de dépôt de boues de curage

Objectifs

Les résultats obtenus en laboratoire ont mis en évidence un certain nombre de mécanismes contrôlant les éléments en solution dans des conditions contrôlées et simplifiées appliquées à un sédiment connu et homogène. Ces essais de lixiviation ont souligné que la mobilité du zinc et du cadmium est essentiellement contrôlée par échange ionique. L'altération *in situ* des sédiments mis en dépôt conduit donc à la fixation de ces métaux sur des sites d'adsorption. Ce mécanisme, sensu-stricto est réversible si bien qu'à plus ou moins long terme, les métaux peuvent facilement être mis en solution comme l'illustrent les essais de lixiviation. Les simulations des lixiviations ont montré qu'un modèle géochimique simplifié, prenant en compte l'échange ionique, est capable de reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

L'étude de terrain a pour objectif d'étudier le comportement des métaux à l'échelle d'un site de dépôt. Cela afin d'évaluer si, dans des conditions naturelles et pour d'autres sédiments, l'échange ionique est toujours un mécanisme susceptible de contrôler la mobilité des métaux. A partir de l'élaboration d'un modèle simplifié, cette partie du travail visera à déterminer si la modélisation hydrogéochimique permet d'apporter des informations sur l'évaluation des risques pour de tels sites.

Cette étude devra prendre en compte des phénomènes plus complexes que ceux mis en jeu lors de l'expérimentation en laboratoire. En effet, l'épaisseur des dépôts peut entraîner une évolution des conditions physico-chimiques avec la profondeur. Il faut également tenir compte de l'hétérogénéité des matériaux mis en dépôt, des conditions hydrologiques et climatiques. De plus les sédiments étudiés diffèrent par leur niveau de contamination, beaucoup plus élevé que celui de Lallaing, étudié précédemment. Par ailleurs, les matériaux étudiés sur le site sont des matériaux anciens. Ils ont été entreposés entre les années 1965 et 1976 et donc ont déjà subi des transformations liées à l'oxydation, ce qui permet un plus grand recul sur l'évolution de ces sédiments.

Tout d'abord, l'étude du site s'est consacrée à une large caractérisation des matériaux et de leurs contaminants, selon des méthodes comparables à celles utilisées en laboratoire. Cette étape consiste, essentiellement, à la caractérisation d'un terme source potentiel.

Dans un deuxième temps, l'étude a porté sur l'étude du fonctionnement hydrogéochimique du site. Plus précisément, on s'est intéressé à la caractérisation des mécanismes contrôlant la mobilité des métaux et l'identification des vecteurs potentiels de contamination.

Puis, l'évaluation de la migration des contaminants depuis le terme source vers les horizons et l'aquifère sous-jacents a été appréhendée. Pour cela, des essais de sorption ont été menés sur du matériel non contaminé prélevé sous le dépôt. Ces essais ont pour objectif d'évaluer le pouvoir de rétention de ces matériaux vis-à-vis des métaux en solution. Un suivi la nappe de la Craie a également été mis en place afin de déterminer la qualité des eaux.

Finalement, la modélisation hydrogéochimique a été associée à cette démarche afin de déterminer quels peuvent être les apports de cet outil dans la compréhension du fonctionnement global du site de dépôt et pour l'étude de la dissémination des contaminants. Pour cela, des calculs de spéciation ont été effectués pour l'étude des eaux avec le code géochimique CHESS. Puis, la modélisation des écoulements et du transport a été appréhendée avec le code de transport réactif HYTEC, d'une part au niveau du site de dépôt et d'autre part au sein de l'aquifère sous-jacent.

8 Caractérisation du dépôt

Le terrain de dépôt de boues de curage étudié est un site du Nord-Pas-de-Calais utilisé il y a une trentaine d'années. Il est qualifié par les Voies Navigables de France (VNF) comme fortement pollué et a fait l'objet de plusieurs études préalables menées par le bureau d'étude Dames et Moore en 1999 et par le CNRSSP dans le cadre d'un programme de caractérisation des polluants inorganiques dans les horizons de surface.

Ce chapitre présente le contexte local et régional du site. Puis les campagnes de caractérisation du dépôt et l'installation des réseaux de surveillance piézométriques sont décrites.

8.1 Présentation du terrain d'étude

8.1.1 Localisation du site

Le terrain de dépôt est situé sur la commune d'Auby (59), en rive gauche du canal de la Haute Deûle. Il se trouve en amont de la gare d'eau de Courcelles-Les-Lens et à proximité d'usines métallurgiques. En amont du dépôt, un ensemble métallurgique d'Union Minière (Umicore) est implanté sur la commune d'Auby. En aval, se situe l'usine MetalEurop de Noyelles-Godault dont les rejets ont largement influencé la qualité des boues de la gare d'eau de Courcelles mises en dépôt par la suite (Fig. 8.1).

Le terrain est de forme triangulaire sur lequel on distingue trois zones (Fig. 8.2) : une zone amont, dont les terrains présentent une végétation abondante et diversifiée, une zone centrale largement dépourvue de végétation et une zone aval qui présente une végétation pionnière. Ce terrain de dépôt occupe une superficie d'environ 115 000 m². L'ensemble du site est délimité par un merlon boisé d'environ 2 m de hauteur.

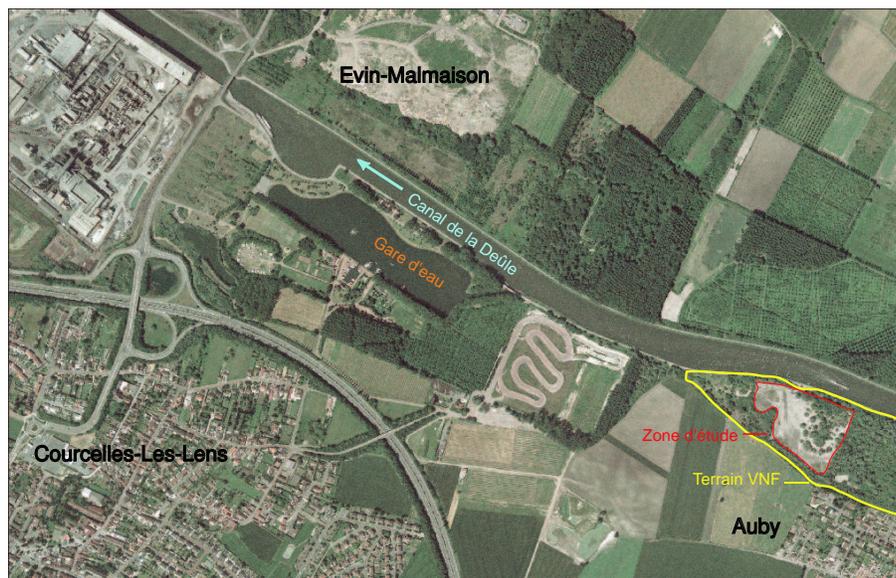


FIG. 8.1 – Vue aérienne du secteur d'étude : on distingue le site industriel de MetalEurop au nord-ouest de la photo, la gare d'eau dans la partie centrale et le site d'étude au sud-est, la zone centrale du site d'étude n'étant pas végétalisée.

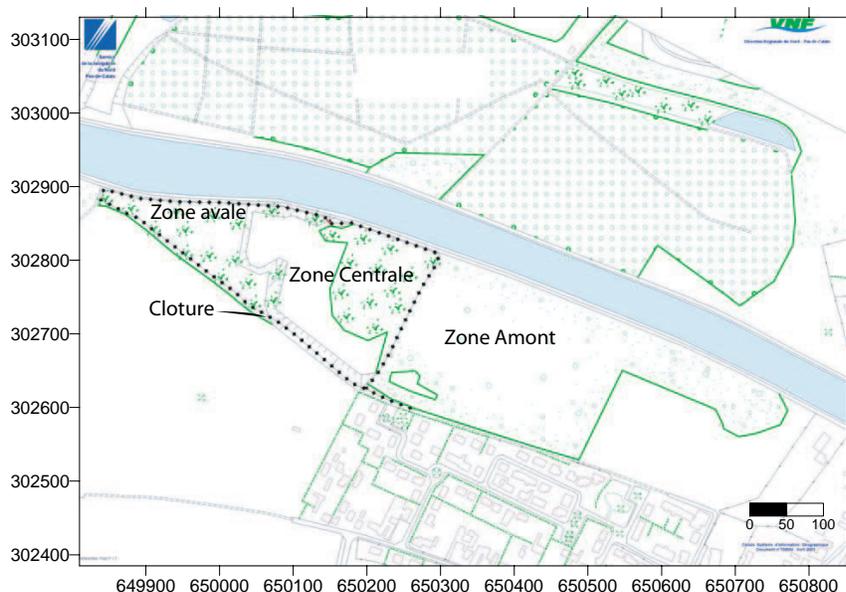


FIG. 8.2 – Site de dépôt VNF composé de la zone amont et des zones centrale et avale qui sont clôturées, la zone d'étude correspond à la zone centrale.

8.1.2 Historique

Ce terrain a été exploité à plusieurs reprises entre 1965 et 1976. Divers matériaux ont été déposés après excavation du terrain naturel et mise en place d'un merlon. Il est cependant difficile de connaître le volume de terrain naturel excavé avant la mise en dépôt des boues. D'après les VNF, 1 mètre de terrain aurait été excavé. L'historique connu des dépôts est le suivant : une première période a consisté à mettre en dépôt, au niveau de la zone amont (Fig. 8.2), des matériaux faiblement contaminés issus des travaux d'élargissement du canal de la Deûle entre 1966 et 1969 (entre 150 000 m³ et 340 000 m³) ; une seconde zone dans la partie centrale du site a été exploitée entre 1972 et 1973 pour y déposer des matériaux moyennement contaminés issus des travaux d'approfondissement du canal (environ 20 000 m³). En 1975, suite à l'entretien de la gare d'eau de Courcelles, des boues fortement contaminées ainsi que des épaves de péniches ont été mises en dépôt dans la partie avale du site (environ 5 000 m³). Enfin, en 1976, les boues issues du dragage de cette même gare d'eau ont été déposées dans la zone centrale du site (environ 26 000 m³) (Dames et Moore, 1999). En 2003, pour des raisons de sécurité, le site a été clôturé (Fig. 8.2) et un système d'arrosage a été mis en place, dans la zone centrale, afin d'éviter l'envol de poussières contaminées en période de sécheresse.

8.1.3 Contexte régional

Le site d'étude se situe dans le bassin de l'Artois entre Douai et Carvin. Dans les paragraphes suivants, les principales caractéristiques géologiques et hydrogéologiques du bassin Artois-Picardie sont présentées. Cet ensemble géologique est constitué par des terrains quaternaires et tertiaires et d'un épais niveau de calcaire secondaire constituant la majeure partie des réserves hydrogéologiques de la région. La région est également connue pour son bassin minier paléozoïque exploité pour son charbon.

Géologie du Bassin de l'Artois

Le secteur géologique étudié est délimité au nord et à l'ouest par le dôme du Mélantois, au sud par la vallée de la Scarpe et, très à l'est, par la vallée de l'Escaut.

Les limons quaternaires recouvrent pratiquement l'ensemble des formations tertiaires et secondaires. Ils comprennent deux types de formations : les alluvions et les limons. On rencontre les alluvions, notamment au niveau de la plaine alluviale de la Scarpe et au niveau du lit de la Deûle. Ces deux cours d'eau ont érodé les séries tertiaires, laissant quelques buttes résiduelles, le lit majeur ayant par endroit atteint les séries crétacées. Dans la vallée de la Deûle on passe insensiblement des alluvions aux limons sans qu'il soit possible de distinguer une limite bien précise. Les alluvions sont composés d'argiles, de sables, de silex et parfois de lits tourbeux et de gravillons de craie fréquents dans les alluvions de la Deûle. Ces couches reflètent la nature des divers encaissants. Les limons des plateaux sont d'épaisseur et de composition variables, argileux à sableux. Dans le secteur d'étude cette couverture est principalement formée au sommet, de limons silteux bruns et de limons sableux jaunes à la base.

Les sédiments tertiaires témoignent de l'installation progressive de la mer Paléocène après une période d'émersion et d'érosion à la fin du Crétacé. La série tertiaire est représentée par l'argile et les sables landéniens à la base et par l'argile et les sables yprésiens au sommet. Ces séries recouvrent en discordance les formations crétacées. Dans le secteur étudié les formations tertiaires occupent la dépression synclinale de la craie que constitue le bassin éocène d'Orchies. Ce synclinal est visible sur la figure 8.3 au niveau de Carvin, juste au nord du site d'étude.

Du sommet à la base, on rencontre les niveaux suivants :

- les sables de Mons-en-Pévèle (Cuisien) sont des sables fins gris-vert, glauconieux et micacés constituant les collines de Mons-en-Pévèle et de Moncheaux (30 m d'épaisseur) ;
- les argiles d'Orchies (Sparnacien) qui sont des argiles plastiques noires, parfois bleues, avec des cristaux de gypse irrégulièrement répartis (10 à 15 m d'épaisseur) ;
- les sables d'Ostricourt (Landénien) qui sont des sables marins fins, de plus en plus glauconieux vers leur base (25 à 30 m de puissance) ;
- l'argile de Louvil (Landénien) qui est une argile plastique renfermant quelques nodules phosphatés et des lignites, on trouve un niveau à silex à sa base ; dans la partie inférieure, on rencontre des tuffeaux qui sont des niveaux de grès tendres (9 à 12 m d'épaisseur).

Les terrains mésozoïques ne sont représentés dans la région que par le Crétacé supérieur qui repose directement sur les terrains du Paléozoïque par l'intermédiaire d'un niveau transgressif.

On distingue les étages suivants :

- Sénonien : composé de craie blanche en bancs de 30 à 50 cm de puissance, il peut atteindre une épaisseur de 50 m.
- Turonien supérieur : formé par de la craie grise contenant des bancs de meulière.
- Turonien moyen : constitué par l'alternance de craie argileuse compacte et de marnes bleues (30 à 40 m d'épaisseur)
- Turonien inférieur : formé par des marnes plastiques vertes d'une épaisseur de 20 m.
- Cénomaniens : formé par des marnes crayeuses blanches d'une épaisseur d'environ 20 m.

Les calcaires séno-turonien présentent des ondulations de faibles amplitudes qui suivent les directions des plis hercyniens. Ceci est caractérisé par le Dôme du Mélantois au nord et par les collines de l'Artois au sud. On notera, la présence de failles SSW-NNE affectant les terrains secondaires. Deux d'entre elles se placent de part et d'autre du site d'étude, à Auby et à Noyelles-Godault.

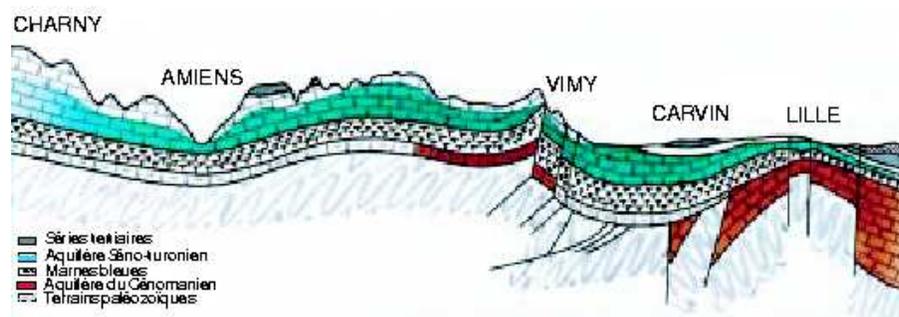


FIG. 8.3 – Contexte géologique et hydrogéologique du bassin Artois-Picardie (d'après l'agence de l'eau Artois-Picardie)

Sur la région de Douai, on distingue deux formations du Primaire : au nord se trouvent les terrains houillers définissant le bassin minier et au sud des terrains siluro-dévonien.

Hydrogéologie du bassin Artois-Picardie

De part sa productivité et sa superficie, l'aquifère de la Craie est le seul qui représente un intérêt régional. Il constitue le principal réservoir du bassin constitué par les calcaires du Sénonien et du Turonien supérieur. La nappe est alimentée au sud, dans une vaste zone où elle est libre. Elle devient captive sous recouvrement tertiaire au nord-ouest du bassin. L'épaisseur moyenne du réservoir, zone non saturée comprise, est de 50 m, mais varie entre 10 m au nord et 70 m au niveau du bassin d'Orchies.

La craie est en soi peu perméable (10^{-8} à 10^{-9} m/s). Sa capacité à devenir un aquifère est liée au degré de fissuration qu'elle peut acquérir suite à la formation de diaclases d'origine tectonique (failles) ou géotectonique (décompression des roches) et grâce aux joints de stratification des bancs de calcaires plus ou moins ouverts.

Du fait de son passé géologique, l'aquifère n'est pas homogène sur tout son volume (fissuration de la craie de type diaclase en période périglaciaire quaternaire). Ainsi, la craie est peu fissurée sous les plateaux, en profondeur et sous recouvrement épais, tandis qu'elle est fortement fissurée dans les zones de vallées et dans les couches proches du recouvrement tertiaire.

Le substratum de la craie est délimité par les marnes bleues du Turonien moyen et les marnes du Turonien inférieurs dont les perméabilités ne dépassent guère 10^{-9} m/s (Caous, 2003). Mais, en régime libre, la base de l'aquifère, ne correspond que rarement au toit des Marnes bleues du Turonien moyen. Elle est plutôt délimitée par les zones de fissuration et les joints de stratification de la roche qui se ferment en profondeur induisant ainsi une forte diminution de la perméabilité verticale et horizontale. Des tests de productivité réalisés au micro-moulinet ont montré que la partie normalement saturée du réservoir, correspondant à des fissures ouvertes, se situe dans les 15 à 20 premiers mètres (Caous, 2003).

Au nord-est la craie est recouverte par les argiles de Louvil, la nappe devient donc captive, notamment sous le bassin d'Orchies (Carvin) (Fig. 8.4). Le site d'étude se situe juste sur la limite de captivité de la nappe. Au niveau du synclinal, la nappe est drainée par une vaste vallée souterraine sous-jacente à la Deûle alimentant ainsi la région des Ansereuilles (champs de captage de Lille sud) au Nord-Ouest du secteur.

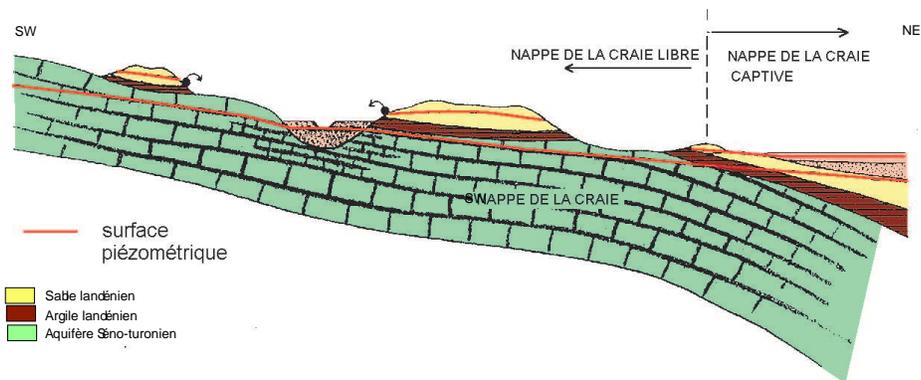


FIG. 8.4 – Différents contextes hydrogéologiques du bassin Artois-Picardie

La nappe des sables du Landénien, généralement libre, est délimitée à sa base par les argiles de Louvil qui l'isolent de la nappe de la craie. C'est une nappe peu productive et exposée aux pollutions de surface. De fait, elle n'est exploitée que pour des usages domestiques lorsqu'elle est captive sous les argiles d'Orchies. Son régime hydraulique est étroitement lié au rythme saisonnier. Les exutoires de cette nappe se situent généralement à la limite des buttes tertiaires (Fig. 8.4) et en plaine alluviale.

La figure 8.4 présente schématiquement les différents contextes hydrogéologiques rencontrés sur le bassin. On observe la présence de nappes perchées dans les sables tertiaires. Si l'on s'intéresse à la nappe de la Craie on constate qu'elle alimente les rivières au sud du bassin (par exemple la Somme), tandis qu'elle reste indépendante du réseau hydrographique au nord-ouest (par exemple la Deûle).

Le canal de la Haute-Deûle réunit le bassin de la Deûle et celui de la Scarpe. Ce canal est entièrement artificiel de Douai à Courrières où il rejoint un ancien lit de la Deûle. Localement, la présence de lits argileux dans les alluvions quaternaires de la Haute Deûle détermine l'existence de niveaux d'eau, sans pour autant maintenir une nappe alluviale. Ces aquifères sont généralement en continuité hydraulique avec l'aquifère landénien et localement avec l'aquifère de la craie dans sa zone libre.

Contexte hydroclimatique

Le volume annuel des précipitations sur le bassin Artois-Picardie est très inégal à l'échelle du Bassin, les précipitations sont deux fois plus abondantes sur le Boulonnais et le Haut Artois. De plus, les précipitations subissent des variations inter-annuelles sur l'ensemble du territoire, pouvant varier du simple au double.

L'importance des pluies hivernales constitue le facteur déterminant d'une bonne recharge des nappes du bassin. Ce sont essentiellement les précipitations s'opérant d'octobre à janvier qui sont responsables de la recharge des nappes. A l'échelle du bassin, il est observé un décalage entre les périodes de pluviométrie maximale et l'élévation piézométrique. Ce décalage d'environ trois mois pour la nappe de la craie, provient des délais de transfert entre l'infiltration des pluies efficaces et la recharge de la nappe (Données Agence de l'Eau Artois-Picardie).

Les données climatiques représentatives du site d'étude sont celles de la station Météo France de Douai. Les cumuls pluvieux annuels se sont repartis entre 421 mm et 823 mm au cours des 30 dernières années, avec pour valeur moyenne 670 mm.

A la station Météo France de Lesquin, la pluie efficace calculée à partir de la relation de Turc fluctue entre 0 et 444 mm, avec une moyenne inter-annuelle de 177 mm, pour des pluies totales variant entre 432 et 941 mm, avec une moyenne inter-annuelle de 689 mm (Caous, 2003).

8.2 Caractérisation des matériaux mis en dépôt

Le site de dépôt de boue de curage d'Auby a fait l'objet de différentes campagnes de mesures des teneurs en métaux dans les sédiments de surface menées par le CNRSP en 2001 et 2002. Ces campagnes ont consisté notamment à des prélèvements de sédiments et au dosage des teneurs totales par attaque à l'eau régale et à des mesures *in situ* à l'aide d'un appareil de fluorescence X portable (Niton XL703S). Ces campagnes ont permis de localiser les zones contaminées en polluants inorganiques dans les parties aval et centrale du site (Fig. 8.2). La partie aval contient de grandes quantités de matériaux très variés, tels que des planches de bois, des blocs de béton ou encore des tiges de fer issus des péniches prélevées dans la gare d'eau de Courcelles. La zone d'étude a donc été limitée à la partie centrale qui est délimitée sur toute sa circonférence par un merlon et qui se distingue par la surélévation de sa surface par rapport au niveau du sol naturel.

8.2.1 Investigations réalisées sur le site de dépôt

La première campagne de caractérisation du site a eu lieu en février 2003. Au cours de cette campagne des forages et des prélèvements de subsurface ont été réalisés sur la zone d'étude. Une fosse a également été creusée afin de décrire un profil des sédiments de surface.

Observations du paysage

Visuellement la zone centrale du site est composée de zones bien discernables de par la variation de la texture et de la structure du matériel ainsi que par la végétation (Fig. 8.5). On discerne : (a) une zone dépourvue de végétation ; (b) des zones colonisées par des roseaux révélatrices de



FIG. 8.5 – Vue de la zone centrale du site : zone arbustive, zone à roseaux et zone non végétalisée.

la présence d'une nappe d'eau affleurante, (c) des zones où le sol plus humide est colonisé par *Arabidopsis aleri* qui est une plante tolérante aux fortes teneurs en métaux dans les sols. Elle colonise surtout les zones présentant un litière et de l'ombre, on la rencontre donc plutôt sous les arbres et en bordure de site. On rencontre également (d) une zone plus diversifiée contenant des arbres et des arbustes. Les observations montrent sans surprise l'organisation complexe de tels sites de dépôts.

Description à l'échelle d'une fosse

Une fosse a été réalisée dans une zone connue pour être fortement polluée en surface (Fig. 8.11). Cette fosse a été creusée, en février 2003, jusqu'à 1 m de profondeur, niveau auquel affleurerait une nappe perchée à cette période. Il a été possible de décrire sur cette coupe la structure verticale du dépôt en subsurface.

La figure 8.6 montre, de haut en bas, une couche de sédiment gris d'une cinquantaine de centimètres affectée par diverses fissures et à sa base un niveau présentant des racines et de la matière organique non dégradée assimilable à une litière. Celle-ci repose sur une seconde couche de sédiment gris-vert, d'une vingtaine de centimètres, plus sableuse à son sommet et plus argileuse à la base. Enfin, en bas du profil on distingue une couche marneuse blanche, d'environ 10 cm, au-dessous de laquelle on rencontre des sédiments gris, saturés en eau.

La présence d'un niveau contenant des racines et de la matière organique permet de déterminer clairement que la dernière couche a été déposée bien après les couches précédentes, puisque entre

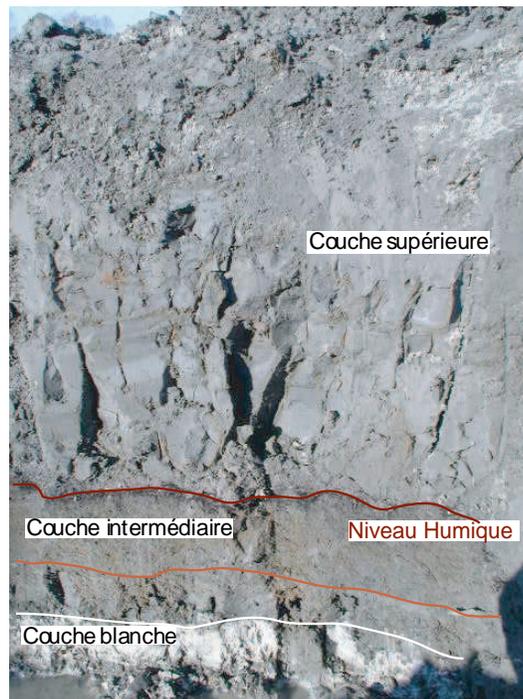


FIG. 8.6 – Profil observé sur la fosse : de haut en bas ; une couche supérieure fissurée ; un niveau humique ; une couche intermédiaire, sableuse dans la zone supérieure ; une couche blanche et un sédiment gris saturé en eau.

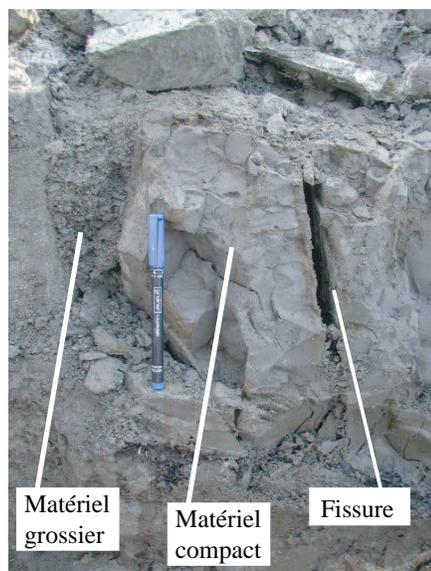


FIG. 8.7 – Fissures et matériel grossier observés dans la couche supérieure de la fosse.



FIG. 8.8 – Concrétions observées dans la couche supérieure de la fosse.

temps un niveau végétalisé avait pu s'installer. En quelques années, une végétation arbustive et herbacée se développe généralement sur les sites de dépôt de sédiment de curage.

Ces couches supérieures correspondent dans cette zone à des sédiments fortement contaminés et présentent donc un intérêt particulier dans la compréhension du comportement des polluants sur ce site. Dans la couche supérieure, alors que le sédiment est compact, on a pu observer la présence de fissures qui s'étendent jusqu'à la base ainsi que de larges zones remplies par du matériel plus grossier. Ces zones constituent des zones de circulations préférentielles pour les eaux et les gaz. Elles sont bien drainées et mieux aérées. On a ainsi pu observer la présence d'encroûtements ocres le long des fractures (Fig. 8.7) et de nodules concentriques (Fig. 8.8) composés d'hydroxydes de fer, ceci a été confirmé en MEB. On note également la présence de précipités et de gypse, indicateurs d'eaux fortement chargées en sels.

Le long du profil, les fissures délimitent des blocs de sédiment dont la partie centrale est plus sombre (Fig. 8.9 et 8.10). Cette tendance a également été observée au niveau d'une seconde fosse. Ceci suggère un "assombrissement" du matériel avec la profondeur ou en se rapprochant de la zone saturée. Cette transition est progressive, des nodules de sédiments sombres sont d'abord rencontrés puis, en profondeur, l'ensemble du banc devient sombre.

Par ailleurs, on a pu observer la présence d'un composé jaune associé aux zones de sédiment noir (Fig. 8.9). Ce précipité semble être localisé au niveau de micro-fractures affectant ces blocs de sédiment compacts. Ce composé n'a pu être clairement identifié, l'analyse de diffraction des rayons X, semble indiquer que ce serait de la vanadinite ($Pb_5(VO_4)_3Cl$), du groupe des apatites.

Cette organisation suggère la présence de front d'altération avec une succession d'état d'oxydo-réduction. On distingue des oxydes de fer en périphérie et un matériel probablement plus réducteur au coeur des blocs.



FIG. 8.9 – Bloc de sédiment : sombre au cœur avec des précipités jaunes et une auréole ocre en périphérie du bloc.

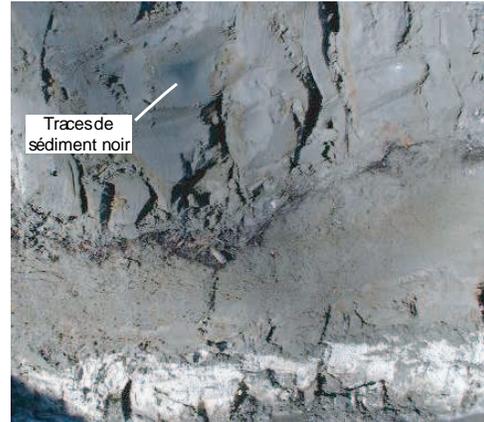


FIG. 8.10 – Traces de sédiment noir observées dans la couche supérieure du profil

Description des sondages

Une campagne de prélèvements d'échantillons de sédiment a été entreprise à la carrière selon un quadrillage défini afin d'obtenir une bonne représentation du site (Fig. 8.11). Des échantillons ont été prélevés et décrits régulièrement, en tenant compte des variations de faciès observées avec la profondeur. Les investigations ont été réalisées sur les 3 premiers mètres. En bordure du site, l'investigation n'a été menée que jusqu'à 1,5 à 2 m, c'est le cas du P1B. Au-delà, on rencontre des matériaux de type remblais contenant des briques et autres éléments grossiers qui correspondent au merlon et non plus au sédiment.

Verticalement, on a pu observer une évolution des sédiments distinguables par leur couleur et leur texture (Fig. 8.12) permettant de distinguer différentes couches. De plus, on a observé un assombrissement des matériaux avec la profondeur, comme souligné lors de la caractérisation de la fosse. Les corrélations entre les différentes couches des différents sondages sont difficiles à établir car les matériaux présentent des textures différentes selon les zones prospectées. Seul le niveau humique et la couche blanche, décrits lors de l'observation de la fosse, sont facilement repérables. Cependant, ces couches ont été rencontrées uniquement dans la zone centrale au niveau des sondages P3, P4, P5, P6, P7 et P12.

A l'ouest du site, la zone comportant P1 et P2, se caractérise par un sédiment noir et visqueux dont l'odeur et la texture révèle la présence d'hydrocarbures en grande quantité. Ce sédiment noir, se rencontre également au niveau du point P12 où il repose sur la couche blanche ce qui permet de dater ce dépôt comme postérieur à celui de la couche blanche.

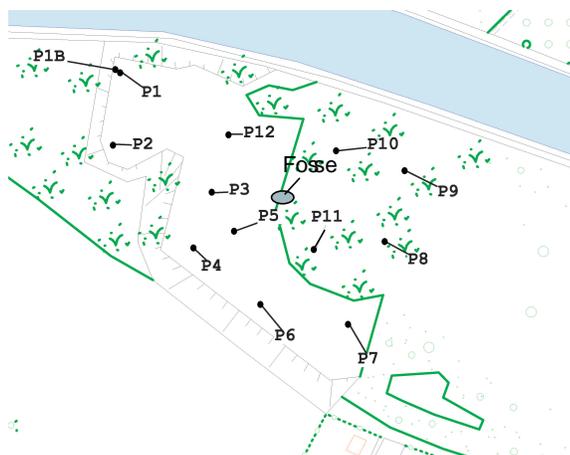


FIG. 8.11 – Localisation des points de prélèvements sur la zone d'étude (partie centrale du site).

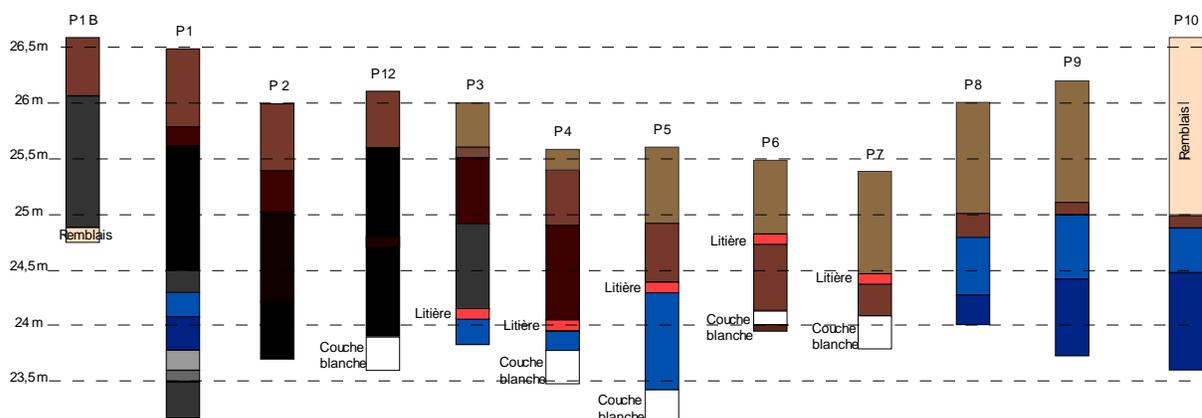


FIG. 8.12 – Log des échantillons prélevés au cours des sondages (les couleurs correspondent à celles observées).

8.2.2 Analyses sur les échantillons de subsurface

En vue de caractériser la distribution des contaminants et leur spéciation, les sédiments prélevés à la tarière à main, ont fait l'objet d'un dosage des teneurs totales par attaque acide et pour certains également d'un dosage des teneurs en HAP et d'une analyse par diffraction des rayons X.

Teneurs totales en métaux

Plus d'une cinquantaine d'échantillons prélevés sur le site (Fig. 8.13) à diverses profondeurs a fait l'objet d'une attaque acide à l'eau régale pour le dosage des éléments totaux (majeurs, métaux et arsenic). Les échantillons ont été sélectionnés le long de plusieurs profils à différentes profondeurs selon la succession des faciès. En général, un échantillon est pris comme représentatif d'une couche, lorsque les couches sont épaisses (1 m) plusieurs échantillons sont analysés.

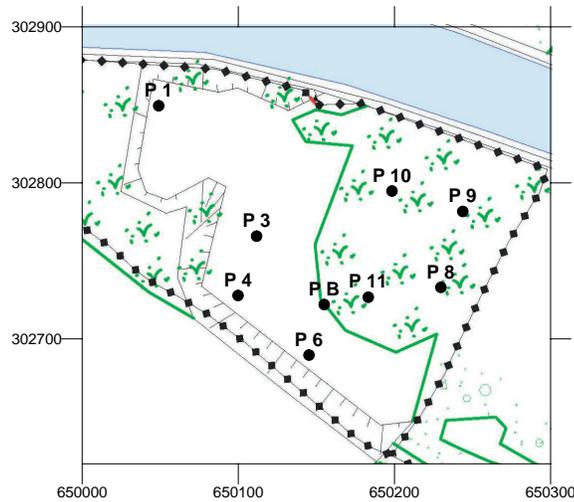


FIG. 8.13 – Localisation des points de prélèvements analysés.

Éléments	Moyenne	Médiane	Ec-Type	Min	Max	25%	75%
As	1426	141	2238	0	8051	21	2072
Zn	15075	3436	21751	177	83421	488	23567
Cd	1256	174	1877	0	7210	11	2065
Pb	21188	1931	31647	47	105510	275	34376
Ni	26	26	7	8	40	19	32
Cu	144	63	157	16	632	14	254

TAB. 8.1 – Concentrations (mg/kg) mesurées dans les sédiments entre 0 et 300 cm sur le site.

Les premiers résultats ont permis de confirmer que les principaux contaminants inorganiques rencontrés sur le site sont le plomb, le cadmium et le zinc. Les résultats, présentés dans le tableau 8.1, montrent une forte variabilité des concentrations en arsenic, zinc, cadmium, plomb et cuivre. Pour ces éléments, l'écart-type des concentrations est supérieur à la moyenne de l'ensemble des échantillons analysés. Ces données reflètent la forte hétérogénéité de la pollution à l'échelle du site.

La distribution des polluants en profondeur est également très variable selon les sondages. Par exemple, dans certaines zones, seuls les 50 premiers centimètres sont fortement contaminés (P8, P9, P10), tandis que dans d'autres zones ce sont près de deux mètres de sédiments qui sont affectés par une forte pollution (P1, P3) (Fig. 8.14 et 8.15). Cette distribution verticale des métaux permet d'illustrer que des sédiments, de contamination différente, ont été mis en dépôt successivement. Ainsi, pour les sondages P3, P4 et P6, les concentrations en métaux diminuent nettement dans les sédiments situés sous la litière.

Sur chacun des profils, on note que le zinc et le cadmium suivent les mêmes tendances. Une similitude entre l'arsenic et le plomb est également constatée. L'association zinc-cadmium n'est pas surprenante car le cadmium est fréquemment associé à la sphalérite, jusqu'à 4 à 5% ont été rencontrés dans des sphalérites naturelles par Deer et al. (1962). De plus, ces deux éléments ont effectivement un comportement géochimique très similaire. L'arsenic est, par contre, rarement associé au plomb sous forme de galène qui est une phase généralement pure même si elle est

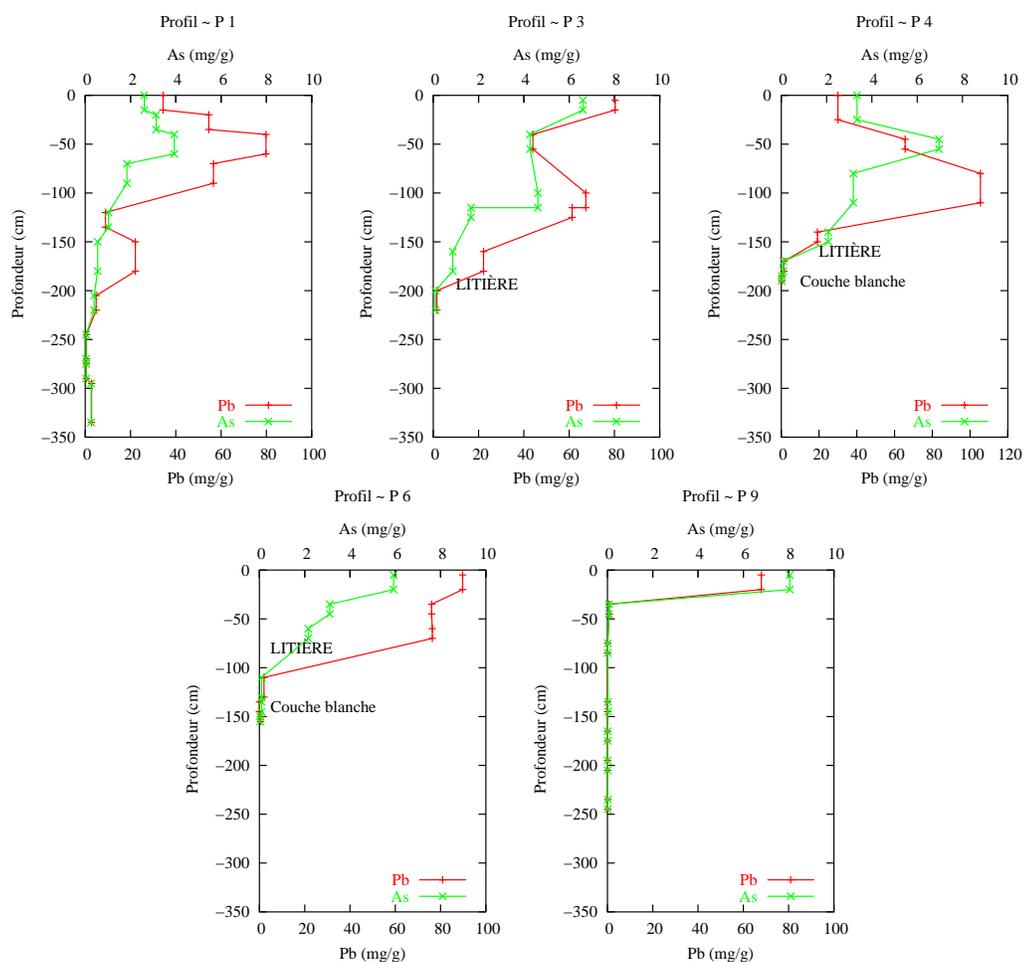


FIG. 8.14 – Concentrations (mg/g) en arsenic et plomb pour les sondages P1, P3, P4, P6 et P9.

fréquemment associée à d'autres phases (arsenopyrite, sphalérite). Toutefois, Deer et al. (1962) notent que l'arsenic peut être associé à la galène jusqu'à 3%. L'arsenic peut également être associé au plomb sous forme de sulfo-sels qui peuvent notamment précipiter lors de la fusion de PbS en présence de H_2S (Palache et al., 1944). Par ailleurs, l'arsenic est fréquemment associé à la pyrite, présente dans ces sédiments.

La figure 8.16 présente un exemple de log défini pour les teneurs en plomb mesurées le long de chaque sondage analysés (Fig. 8.13). Des corrélations peuvent être proposées permettant de discerner les différentes couches. Mais seules la litière et la couche blanche sont de bons marqueurs pour distinguer les deux dépôts successifs.

Compte-tenu d'une éventuelle mobilisation des métaux après le dépôt, il est difficile de conclure si la couche très polluée a été mise en dépôt sur un terrain peu pollué, contaminant ainsi sa partie supérieure, ou bien, si trois dépôts successifs de concentrations croissantes ont été réalisés, par exemple en P8 et P9. Cependant, ne connaissant pas les concentrations initiales des sédiments lors de leur mise en dépôt, il est difficile d'évaluer l'évolution des teneurs en métaux et de conclure sur des contaminations secondaires provenant des couches supérieures.

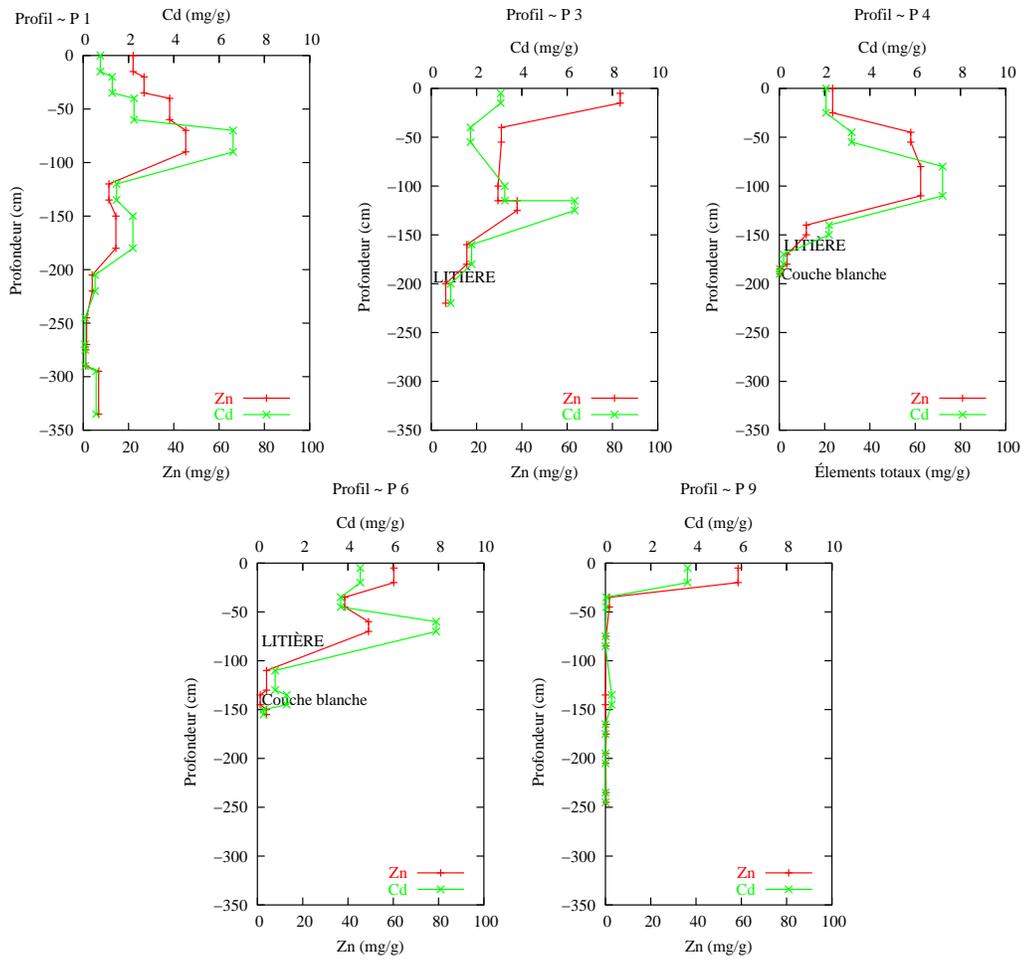


FIG. 8.15 – Concentrations (mg/g) en zinc et cadmium pour les sondages P1, P3, P4, P6 et P9.

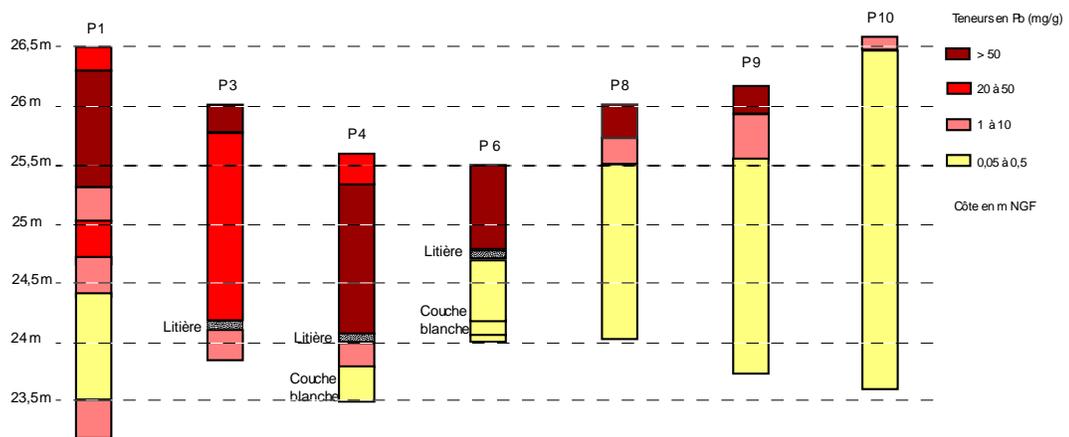


FIG. 8.16 – Log des concentrations en plomb dans les sédiments pour différents sondages répartis sur le site d'étude (mg/g).

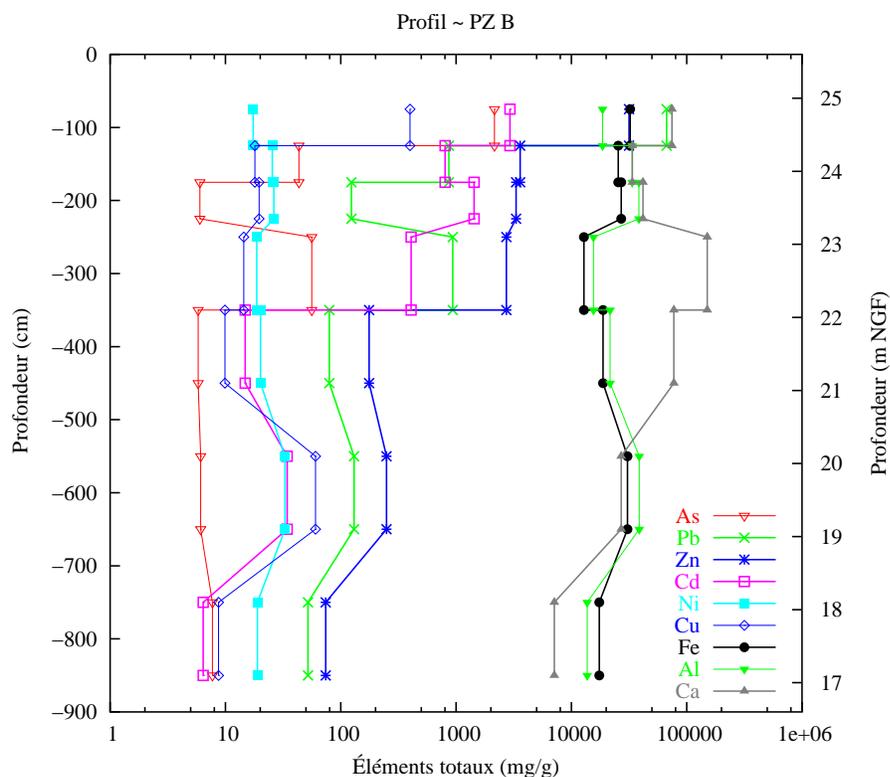


FIG. 8.17 – Concentrations (mg/kg) en contaminants et en éléments majeurs pour le sondage de PZB.

Le forage d'un piézomètre profond (PZB) installé sur le site et atteignant la craie (Fig. 8.13), a permis d'établir un profil sur toute la hauteur du dépôt et jusqu'à la craie. L'évolution des teneurs en éléments totaux pour ce sondage est présentée figure 8.17. Les principaux contaminants sont concentrés en surface et les concentrations diminuent à 1,5 m de profondeur puis de nouveau à 4 m. Les concentrations en nickel et en cuivre ont également été reportées sur le graphe. On observe ainsi que le nickel se comporte comme un marqueur dont la concentration est stable sur tout le profil, alors que le cuivre est concentré dans les couches de surface de manière comparable aux autres polluants. Les éléments majeurs, tels que le fer et l'aluminium sont relativement constants sur tout le profil indiquant une composition comparable des sédiments et des couches sous-jacentes au dépôt. Les concentrations en fer, nickel et aluminium seraient représentatives des roches encaissantes du bassin versant de la Deûle, tandis que les concentrations en plomb, zinc, cadmium, arsenic et cuivre sont des indicateurs des pollutions anthropiques.

Les figures 8.18 à 8.20 présentent la distribution du plomb à différentes profondeurs : entre 5 et 40 cm, entre 90 et 120 cm et entre 180 et 220 cm. Malgré le petit nombre de points une méthode de krigeage a été employée pour représenter la distribution des métaux sur le site. Sur les figures 8.19 et 8.20, on constate qu'à 1 et 2 mètres de profondeur, les matériaux pollués se concentrent dans la partie ouest du site. Il est probable que ce matériel ait été déposé dans une cuvette présente ou excavée dans les matériaux antérieurs. Cependant en surface la totalité du site est très fortement contaminée (Fig. 8.18). Est-ce dû au dernier dépôt qui aurait recouvert la totalité du site malgré la présence de végétation et d'arbres dans la partie est (P9 et P10),

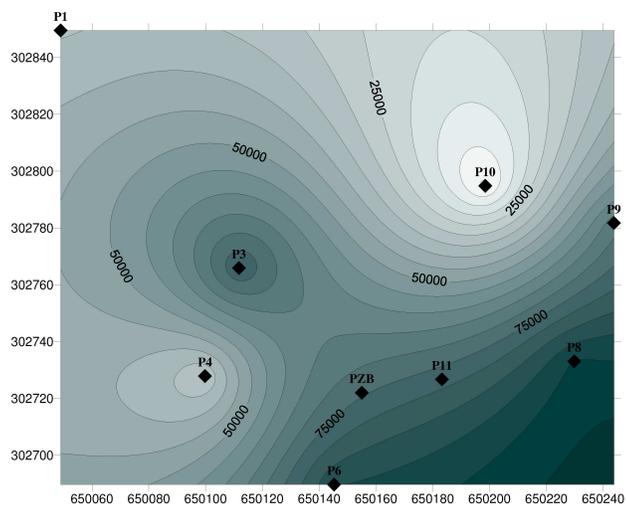


FIG. 8.18 – Carte de distribution des teneurs en plomb (mg/kg) en surface (5 à 40 cm).

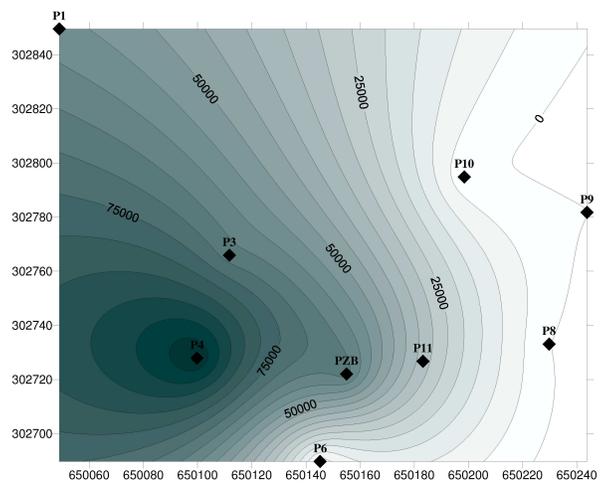


FIG. 8.19 – Carte de distribution des teneurs en plomb (mg/kg) entre 90 et 120 cm de profondeur.

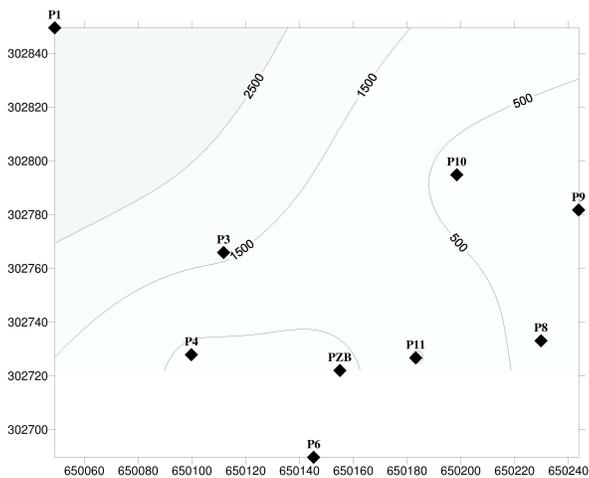


FIG. 8.20 – Carte de distribution des teneurs en plomb (mg/kg) en profondeur (180 à 220 cm).

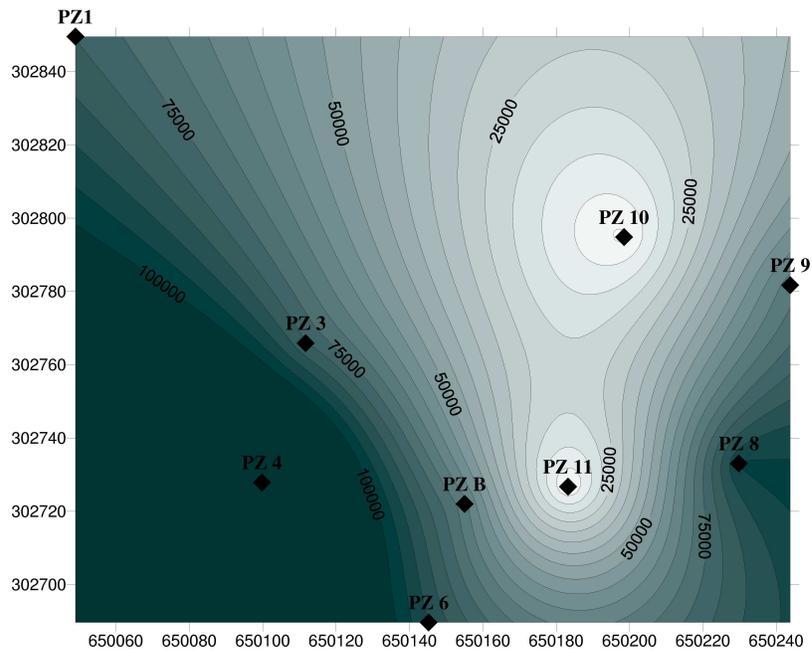


FIG. 8.21 – Carte de distribution des teneurs maximales en plomb (mg/kg).

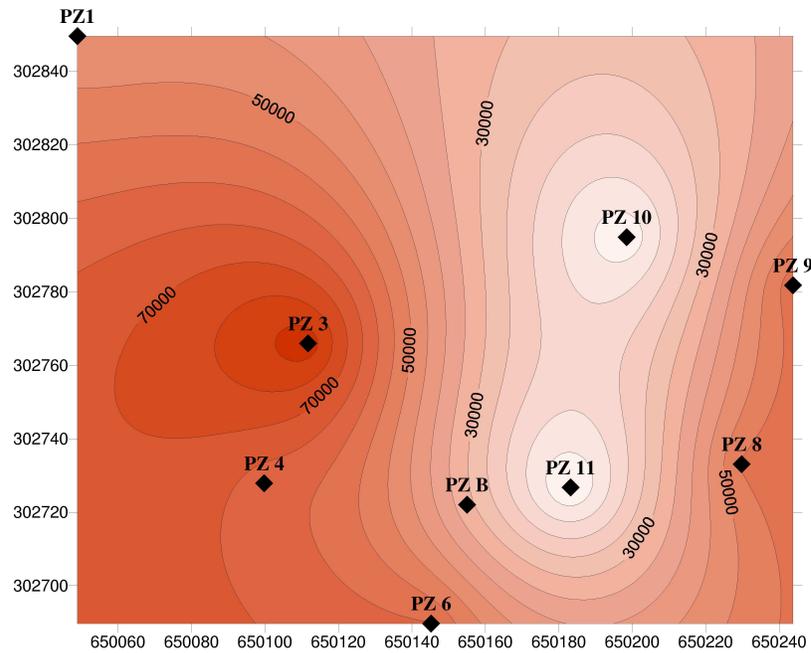


FIG. 8.22 – Carte de distribution des teneurs maximales en zinc (mg/kg).

ou bien à l'envol de poussière et à la fréquentation du site pendant les 30 dernières années qui auraient dispersé ce matériel jusque dans la zone végétalisée (P8, P9 et P10). Cette distribution observée à l'échelle du site pour le plomb est globalement comparable à celle de l'arsenic, du zinc et du cadmium, comme déjà illustré par les figures 8.14 et 8.15.

Un second type de carte est présenté sur les figures 8.21 et 8.22. Celles-ci présentent la distribution des teneurs maximales en plomb et en zinc enregistrées sur toute l'épaisseur du site dans un même plan. Sur le site d'étude, les valeurs maximales se situent entre 0 et 100 cm de profondeur.

Analyse DRX

Le long des profils P1, P3 et P4, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée. L'ensemble des sédiments est essentiellement composé de quartz, de calcite et d'argiles. Ils contiennent dans une moindre mesure des feldspaths-K, des plagioclases et des traces de dolomite. Du gypse, en quantité variable selon la profondeur de l'échantillon, et de la pyrite ont également été identifiés. Les teneurs en plomb et zinc sont telles, dans le matériel étudié, que les phases porteuses ont pu être caractérisées par DRX.

Pour chaque profil, lorsque les teneurs en plomb sont suffisantes, on observe que le carbonate de plomb (cérusite) est concentré dans la partie supérieure tandis qu'il disparaît en profondeur, alors que le sulfure de plomb (galène) augmente avec la profondeur.

Les échantillons prélevés sur la fosse, ont permis une analyse plus détaillée des couches de surface.

- La couche supérieure présente du sulfate de plomb (anglésite), de la galène et de la cérusite accompagnés par des sulfures de zinc (sphalérite).
- La couche blanche observée est composée de bancs contenant jusqu'à 95% de calcite et 5% d'argiles et de bancs, plus sombres, contenant de la calcite (10 à 20 %), des argiles (20 à 50%) et du quartz (20%) avec des traces de gypse.
- La couche de sédiment saturé, située à la base du profil, contient du sulfate de plomb mais aucune autre phase porteuse telle des sulfures ou des carbonates de plomb ou de zinc n'ont pu être identifiées. Dans cette couche les phases porteuses sont en quantités insuffisantes pour être détectées par diffraction des rayons X.

L'analyse DRX sur le sédiment sombre, rencontré au coeur des blocs, n'a pas révélé la présence de sulfates de plomb. Ces matériaux sont plutôt riches en sulfures de plomb et appauvris en carbonate de plomb. On y rencontre également de la sphalérite.

L'analyse par DRX a permis d'identifier des traces de goethite au niveau des précipités ocres observés le long des fractures et sous forme de concrétion. Le sédiment associé contient principalement de la cérusite, des traces d'anglésite et de la sphalérite. La galène n'est plus qu'à l'état de trace. A l'échelle du site, globalement peu d'oxydes ont été caractérisés. Cependant, leur présence en surface ne peut être exclue. En effet, si ce sont des hydroxydes amorphes qui ont précipité, alors il est normal que l'analyse par DRX ne permettent pas de les identifier. L'analyse du sédiment le long des fractures a révélé la présence de gypse en plus grande proportion que dans les autres échantillons.

Dans le premier mètre du dépôt, on constate donc une évolution du sédiment. En surface et le long des fractures, le sédiment est riche en sulfates (gypse, anglésite), en oxydes de fer et en carbonate de plomb, puis progressivement les sulfates disparaissent et les carbonates s'appauvrissent pour laisser place uniquement aux sulfures de plomb. Ces données confirment

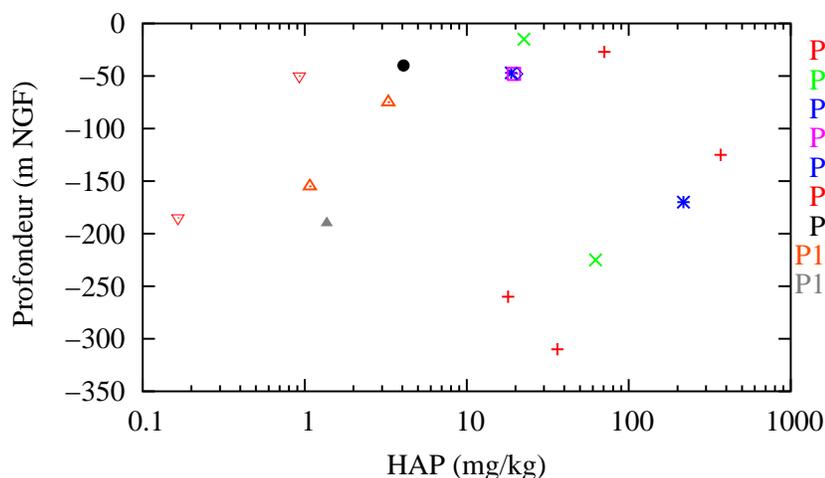


FIG. 8.23 – Concentrations en HAP rencontrées dans les sédiments à différentes profondeurs.

la présence d'un front d'oxydation en surface du dépôt et également que l'état d'oxydation est plus avancé au niveau des zones bien drainée.

Teneurs en HAP

Les matériaux en P1, P2, P3 et P12, présentent une texture et une odeur qui rappellent les hydrocarbures, le dosage des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) a donc été réalisé au CNRSP sur quelques échantillons prélevés à différentes profondeurs. Les analyses, présentées sur la figure 8.23, ont permis de confirmer les observations de terrain pour lesquelles les sédiments visqueux et noirs rencontrés en P1 et P3 sont fortement concentrés en HAP (> 200 mg/kg). En P2, les concentrations sont plus faibles, proches de 60 mg/kg. En P2, P3 et P4, les sédiments de surface, contaminés en métaux, sont moyennement concentrés en HAP (10 à 20 mg/kg) tandis que les points P8, P9, P10 et P11 sont faiblement concentrés sur tout le profil (< 5 mg/kg).

Les polluants organiques sont des composés dont la dégradation est d'origine biologique. Du fait de la texture des hydrocarbures (goudrons), ces composés peuvent avoir un rôle mécanique important. En formant des films ou des couches peu perméables, ces composés peuvent limiter le drainage et l'aération du système et conduire cette zone, enrichie en hydrocarbures, à un état plutôt hydromorphe. Ainsi, en imposant des conditions d'anoxie, les hydrocarbures contrôleraient indirectement le fonctionnement géochimique de cette zone.

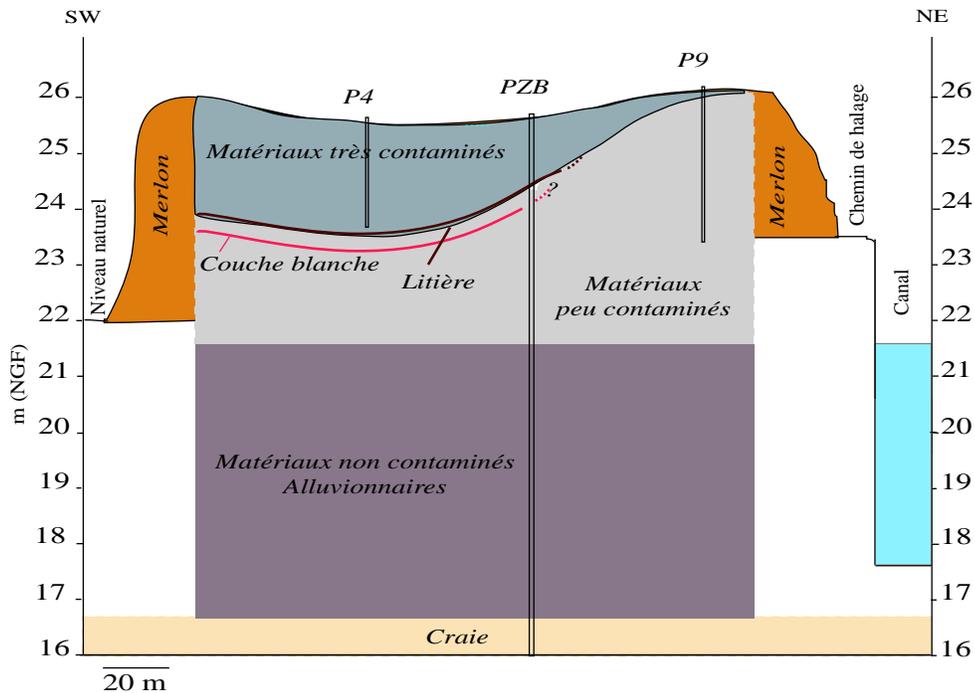


FIG. 8.24 – Schéma synthétique présentant la structure globale possible du site de dépôt.

8.2.3 Organisation schématique du dépôt

La figure 8.24 présente un schéma de synthèse permettant de situer le site de dépôt dans son environnement ainsi que son organisation. Ce schéma illustre ainsi que le dépôt est surélevé par rapport au niveau naturel du sol. Les matériaux mis en dépôt se situent dans les trois premiers mètres tandis que les matériaux profonds entre 4 et 8 mètres seraient des matériaux non remaniés, notamment des alluvions quaternaires de la Deûle.

En se référant à l'historique du site, on sait que des dépôts ont eu lieu successivement dans la zone centrale. Celle-ci a été aménagée dès 1969 et a été utilisée jusqu'en 1975-76 lors du dépôt des boues de la gare d'eau de Courcelles (8.1.2, page 144).

La caractérisation des matériaux a permis de proposer une organisation possible du dépôt (Fig. 8.24). Un premier dépôt de matériaux peu ou pas contaminés a été effectué suite aux travaux d'élargissement du canal de la Deûle ou de l'entretien du canal. Au cours de celui-ci, la mise en place de la couche blanche aurait eu lieu. Cette couche pourrait être issue des travaux d'approfondissement du canal de la Haute-Deûle, notamment si ceux-ci ont atteint la formation de la craie. Cette couche blanche est rencontrée dans une partie du site (P4, P5, P6, P7, P12). Ensuite, une végétation pionnière a pu se développer sur le site pendant une phase durant laquelle le site n'a pas été utilisé, ce qui a donné la formation d'un niveau humique. Puis, des sédiments fortement contaminés, issus de la gare d'eau de Courcelles, sont venus recouvrir la zone d'étude. Le niveau humique serait, ainsi, le marqueur entre le dépôt de matériaux peu à moyennement contaminés issus du canal et celui de sédiments très contaminés issus du curage de la gare d'eau. Par ailleurs, une partie de ces matériaux très contaminés contenait des hydrocarbures en grande quantité et a été déposée dans la partie ouest (P1, P2, P3, P12).

8.3 Les réseaux de surveillance piézométriques

8.3.1 Nappes du dépôt

La campagne de caractérisation du dépôt a mis en évidence la présence d'une nappe au sein de la zone centrale du dépôt, à faible profondeur. Du fait de la surélévation de cette zone vis-à-vis du terrain naturel, cette nappe est en position perchée.

Des piézomètres de subsurface ont été mis en place dans les forages réalisés à la tarière à main lors de la caractérisation des sédiments en février 2003. Ces piézomètres sont composés de tube PVC de 80 mm de diamètre crépinés sur toute la hauteur jusqu'à 50 cm de la surface. Les piézomètres PZ1 à PZ12, localisés sur la figure 8.25 permettent de surveiller la nappe jusqu'à 2 à 3 m de profondeur selon les forages.

Deux tubes crépinés (PVC 40 mm) ont été installés à l'extérieur du site (PZ13 et PZ14), au niveau du terrain naturel. Malgré l'absence de couche saturée, ils ont été mis en place pour surveiller la présence d'une éventuelle nappe temporaire.

En juillet 2003, un pluviomètre a été installé sur le site.

Une campagne de nivellement a ensuite été réalisée afin de relever les altitudes des différents piézomètres et du chemin de halage afin de suivre le niveau du canal de la Haute Deûle.

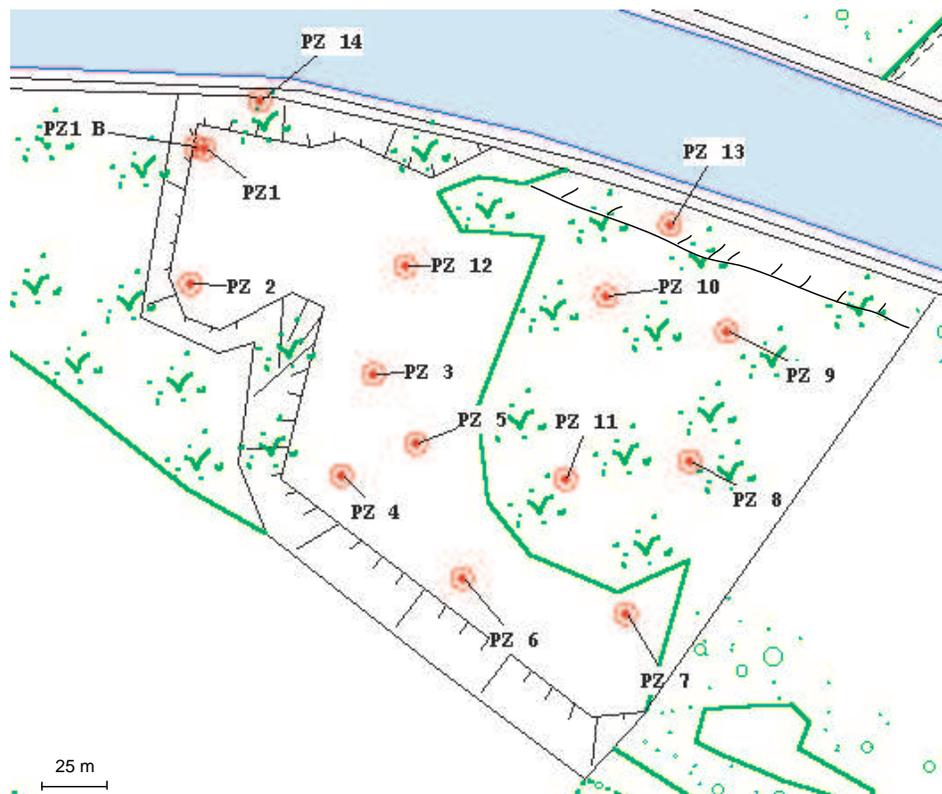


FIG. 8.25 – Localisation des piézomètres superficiels installés sur le site de dépôt PZ1 à PZ12 et en bordure du site PZ13-PZ14.

Piézomètre	Profondeur du forage (m)	Côte du sol (m NGF)
PZ1	2,3	26,51
PZ1 B	1,2	26,55
PZ2	1,6	25,98
PZ3	1,9	26,03
PZ4	1,8	25,6
PZ5	2	25,6
PZ6	1,8	25,48
PZ7	1,6	25,38
PZ8	1,9	25,99
PZ9	2,9	26,24
PZ10	2,9	26,62
PZ11	1,9	26,18
PZ12	1,3	26,1

TAB. 8.2 – Caractéristiques des piézomètres installés sur le site de dépôt

Suivi du réseau

Le suivi piézométrique est effectué manuellement, de façon hebdomadaire. La pluviométrie est suivie sur le site depuis août 2003.

Dès février 2003, des prélèvements d'eau ont été réalisés sur la nappe perchée tous les 15 jours. Ces échantillons sont destinés à l'analyse des cations, anions, métaux et COD et à la mesure des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, conductivité, T°). Parallèlement, le suivi *In situ* des paramètres physico-chimiques a été réalisé tout les 15 jours à l'aide d'une sonde multi-paramètres (pH, Eh, conductivité, T°) depuis avril 2003¹.

Les prélèvements ont été initialement réalisés à l'aide d'un bailer (préleveur manuel), puis avec une pompe immergée (GIGANT, 9 L/min). Au début du suivi, les prélèvements étaient effectués avant et après purge. Un certain nombre de piézomètres ayant une mauvaise perméabilité, le remplissage après purge pouvait prendre plusieurs jours. De fait, le suivi de la qualité des eaux a ensuite été effectué uniquement sur des prélèvements effectués sans purge.

Aucune précaution particulière n'a été prise afin d'éviter le contact des eaux prélevées avec l'atmosphère. Cependant le prélèvement et le conditionnement des eaux étant réalisé rapidement on a pu constater que l'oxydation des eaux et de fait la précipitation, notamment du fer(II), étaient limitées.

Au cours du suivi, le niveau de la nappe a diminué de manière importante par périodes rendant ainsi impossible le suivi physico-chimique et le prélèvement. De plus, certains piézomètres ne sont saturés qu'en période hivernale. Ceci a donc entraîné des interruptions dans le suivi.

¹sauf entre novembre 2003 et janvier 2004 en raison d'une panne de la sonde multi-paramètres

8.3.2 Nappe de la Craie

Un réseau de surveillance piézométrique de la nappe de la Craie a été installé autour du site (PZA, PZC, PZD et PZE) et sur le site (PZB) (Fig. 8.26). Les piézomètres ont été mis en place par l'entreprise Pontignac en juin 2003.

Les piézomètres sont formés par un tube PVC de 80 mm de diamètre interne dont la crépine recoupe uniquement l'aquifère de la Craie, sur une hauteur de 4 m. Les piézomètres situés à l'extérieur du site ont été réalisés après forage à la tarière hélicoïdale. Sur le site, compte-tenu de la présence de matériaux et d'eaux fortement contaminés, l'installation du piézomètre a demandé un certain nombre de précautions. Un préforage d'un diamètre supérieur (120 mm) a été réalisé au sein des matériaux contaminés et le puits a été rempli de béton. Après séchage, le piézomètre a été creusé (80 mm) dans le béton et ce jusqu'à la craie. Le tube crépiné a été mis en place dans la craie (4 m) et le tube plein au niveau du béton ; un bouchon de bentonite a été placé à la jonction entre la crépine et le tube plein.



Tout au long des forages, des prélèvements d'échantillons solides ont pu être réalisés permettant ainsi la description de la géologie locale (Fig.8.27).

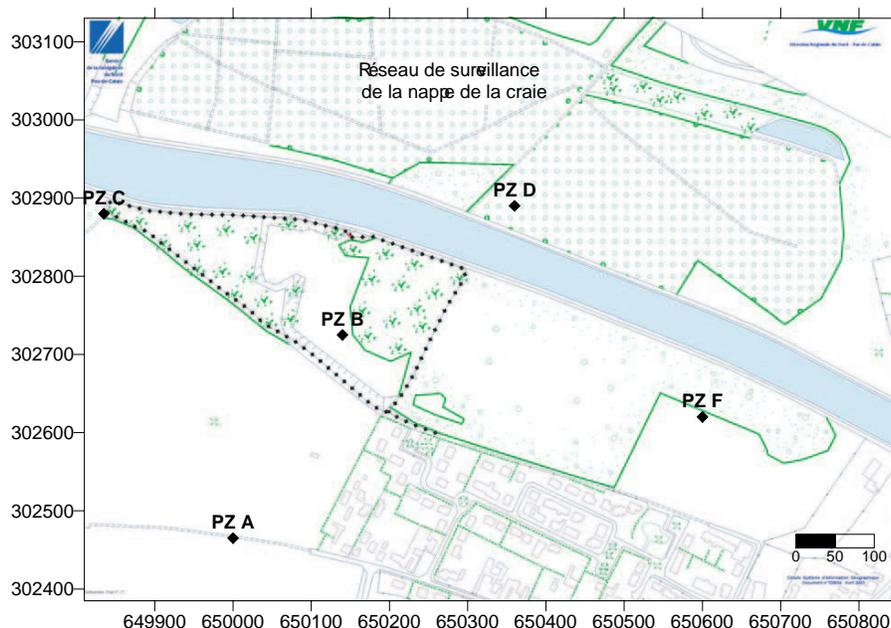


FIG. 8.26 – Localisation des piézomètres du réseau de surveillance de la nappe de la Craie (Lambert II étendu).

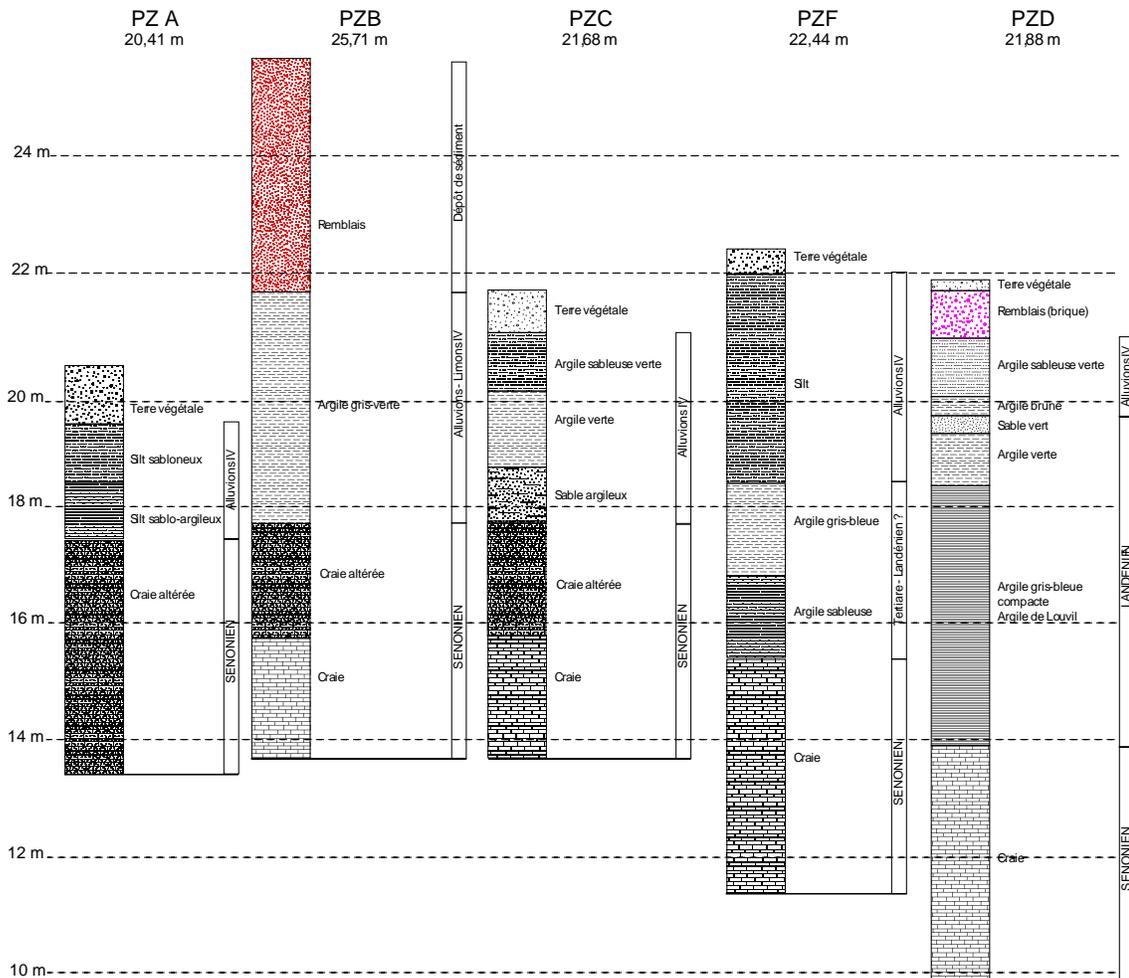


FIG. 8.27 – Logs géologiques des piézomètres installés dans l’aquifère Sénonien (m NGF).

Suivi du réseau

La piézométrie a été suivie manuellement depuis juin 2003, tous les 15 jours jusqu’en octobre 2003, puis mensuellement. Les paramètres physico-chimiques ont été suivis mensuellement à l’aide d’une sonde multi-paramètres jusqu’en octobre 2003. Les prélèvements d’échantillons d’eau sont mensuels pour l’ensemble des piézomètres jusqu’en novembre 2003, puis bimensuels pour les piézomètres (PZA, PZC, PZD, PZF).

Classiquement, le suivi de la qualité des eaux a été réalisé sur des échantillons prélevés à mi-hauteur de la zone crayeuse après balayage à l’aide d’une pompe (Grundfos MP1/BM1) de toute la colonne d’eau afin de renouveler cette dernière. Le prélèvement est réalisé après environ 5 volumes de purge (V_p) selon les recommandations de Schmitt et Liorzou (2002).

9 Fonctionnement hydrogéochimique du dépôt

La campagne de caractérisation des sédiments, présentée au chapitre 8, a mis en évidence que les principaux polluants inorganiques sont le plomb, le zinc, le cadmium et l'arsenic et que les phases porteuses majeures de ces polluants sont les sulfures, même en surface. Cependant des traces d'oxydation ont pu être observées révélant ainsi que le système est en cours d'évolution et que les contaminants sont redistribués des phases primaires, les sulfures, vers des phases secondaires telles les carbonates, les sulfates et les oxy-hydroxydes.

Les campagnes préliminaires ont permis de mettre en évidence la présence de nappes perchées au sein du dépôt. Or, l'eau est le principal vecteur de la pollution lorsque les contaminants sont mobiles, à l'état dissous ou colloïdal. Ainsi, la présence de ces nappes peut constituer un risque majeur pour l'environnement autour du site en cas de dissémination éventuelle des contaminants en solution.

Ce chapitre porte sur la détermination des mécanismes hydrogéochimiques susceptibles de contrôler la mobilisation des métaux depuis les sédiments contaminés vers la phase aqueuse. Pour cela, une étude hydrogéologique et hydrochimique des eaux du site a été réalisée à partir des données collectées sur le terrain pendant plus d'une année grâce au réseau piézométrique de subsurface, installé au sein des sédiments.

9.1 Suivis des eaux de subsurface

9.1.1 Étude hydrogéologique

La présence de nappes perchées au sein des sédiments s'explique, dans ce type de système, par la superposition de couches de sédiments de perméabilités contrastées. Cela permet à l'eau d'infiltration d'être retenue au sein de ces matériaux. Ce phénomène de nappes perchées est fréquent, on le rencontre également en zone alluviale où des alluvions de perméabilités différentes se sont déposés successivement.

Compte-tenu de la position des nappes rencontrées sur le site, c'est-à-dire en position perchées par rapport au terrain naturel, des exutoires potentiels ont été recherchés autour et sur le site. Aucun exutoire n'a pu être observé au niveau des merlons. En période sèche, les fossés entourant le site restent à sec alors que les nappes perchées se maintiennent. Ceci permet donc de supposer que le drainage de la nappe se fait verticalement et non latéralement via les bordures du site.

Le suivi piézométrique régulier des eaux a permis de caractériser les variations piézométriques en divers points du site (Fig. 8.25). La figure 9.1 présente l'ensemble des courbes piézométriques pour les 12 piézomètres installés.

Les surfaces piézométriques se situent en moyenne entre 24 et 25 m NGF tandis que la surface du site se situe entre 25,5 et 26,5 m NGF. On constate globalement que les hauteurs de nappe diminuent légèrement entre mars et novembre 2003, malgré des variations épisodiques. Il y a ensuite une forte remontée de la nappe entre novembre 2003 et février 2004, puis, de nouveau une phase de drainage. Les remontées de la nappe, plus ou moins marquées, sont liées aux précipitations efficaces. Les faibles diminutions de charges (~ 10 cm), particulièrement visibles pour PZ1 et PZ2 sont généralement la conséquence des prélèvements d'eaux effectués dans le cadre du suivi de la qualité des eaux. À cause de la très faible perméabilité de l'aquifère, le niveau piézométrique ne semble pas avoir atteint son équilibre initial entre deux relevés piézométriques. À partir de ces courbes, on a pu caractériser trois ensembles de piézomètres

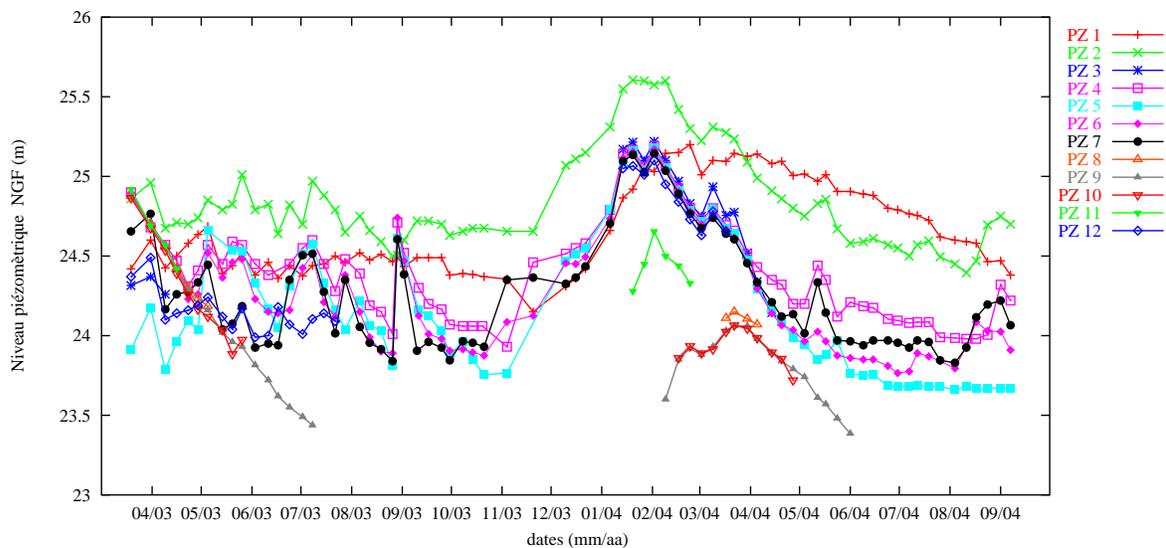


FIG. 9.1 – Variations piézométriques des 12 piézomètres implantés sur le site de dépôt entre mars 2003 et septembre 2004.

ayant des dynamiques différentes. On discerne, ainsi, trois zones présentées sur la figure 9.2. Ces zones sont fortement corrélées aux zones distinguées lors de la caractérisation des matériaux.

Nappes de la zone I

On distingue un premier ensemble de piézomètres, PZ1, PZ2 et PZ12 (Fig. 9.3) situés à l'ouest de la zone d'étude. Cette zone, appelée par la suite zone I, est caractérisée par des variations des niveaux piézométriques très faibles et par une réponse aux précipitations qui est lissée dans le temps. Le drainage y est également plus lent que pour les autres piézomètres (Fig. 9.1). Ce fonctionnement est nettement marqué pour le PZ1 dont la nappe est plus profonde (2 m), comparée au PZ2 pour lequel la nappe est à 1 m de profondeur. Du fait d'une faible perméabilité en surface, une lame d'eau se maintient parfois autour du PZ2.

Il est à noter que le PZ12 a été endommagé en juillet 2003 et le fond du piézomètre remblayé, ceci ne permet de surveiller la nappe que jusqu'à 1,20 m de profondeur par rapport au sol, et donc de suivre la nappe qu'en période de hautes eaux. Alors que le PZ12 semble appartenir à la zone I au début du suivi, en période de hautes eaux, entre janvier et mars 2004, les variations et le niveau de la surface piézométrique semblent en accord avec la zone II, présentée ci-dessous. Il se peut qu'en période de hautes eaux, cette nappe s'étende au PZ12.

La faible perméabilité de cette zone a également été observée lors des purges effectuées sur les piézomètres. Le rééquilibrage de la colonne d'eau est lent, il faut parfois jusqu'à trois semaines pour que la nappe revienne à l'équilibre. Cette zone correspond à celle pour laquelle des hydrocarbures ont été observés en forte proportion dans les sédiments (Fig. 8.12). Outre des propriétés propres au sédiment (nature et taille des grains), cette zone a vraisemblablement une moins grande perméabilité du fait de la présence de ces hydrocarbures qui modifient la structure du matériel.

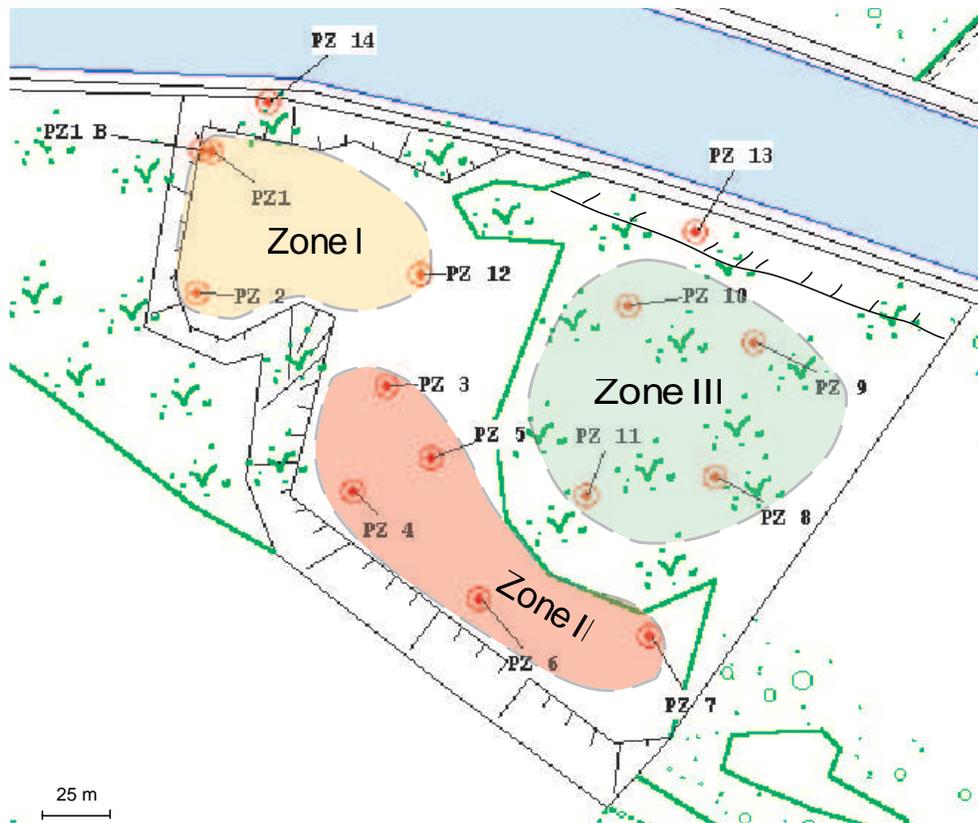


FIG. 9.2 – Délimitations des trois zones définies par les variations piézométriques des eaux de subsurface : zone I, contenant des hydrocarbures, peu perméable; zone II, contenant une nappe très sensible aux précipitations voire affleurante en période humide; et la zone III, végétalisée, contenant une nappe en périodes de hautes eaux.

Il est à noter que même si en ces trois points les variations sont comparables, les surfaces piézométriques sont à différentes altitudes, laissant supposer la présence de différentes lentilles d'eau dans cette zone.

Zone II

Les piézomètres PZ3 à PZ7 présentent le même type de variations. Lors de fortes précipitations, les surfaces piézométriques réagissent rapidement, contrairement à la zone I. Ceci est notamment illustré en juillet, août et septembre 2003 et en mai 2004 sur la figure 9.3. La caractérisation du dépôt a montré que les sédiments de la zone II étaient fissurés dans l'horizon supérieur (paragraphe 8.2.1), ceci expliquerait les remontées rapides de la nappe suite aux événements pluvieux. Après la recharge de l'hiver 2004, le sédiment de la zone II est drainé plus rapidement qu'au niveau des piézomètres PZ1 et PZ2. Cette zone présente donc des terrains plus perméables également en profondeur.

En période de basses eaux, le drainage diminue et la nappe se maintient à un niveau minimal compris entre 23,5 et 24 m NGF. Ces profondeurs correspondent au niveau où la couche blanche a été localisée à la base des piézomètres PZ4, PZ5, PZ6 et PZ7, entre 23,4 et 24 m (Fig. 8.12, page 152). Cette couche plastique, vraisemblablement peu perméable pourrait constituer le

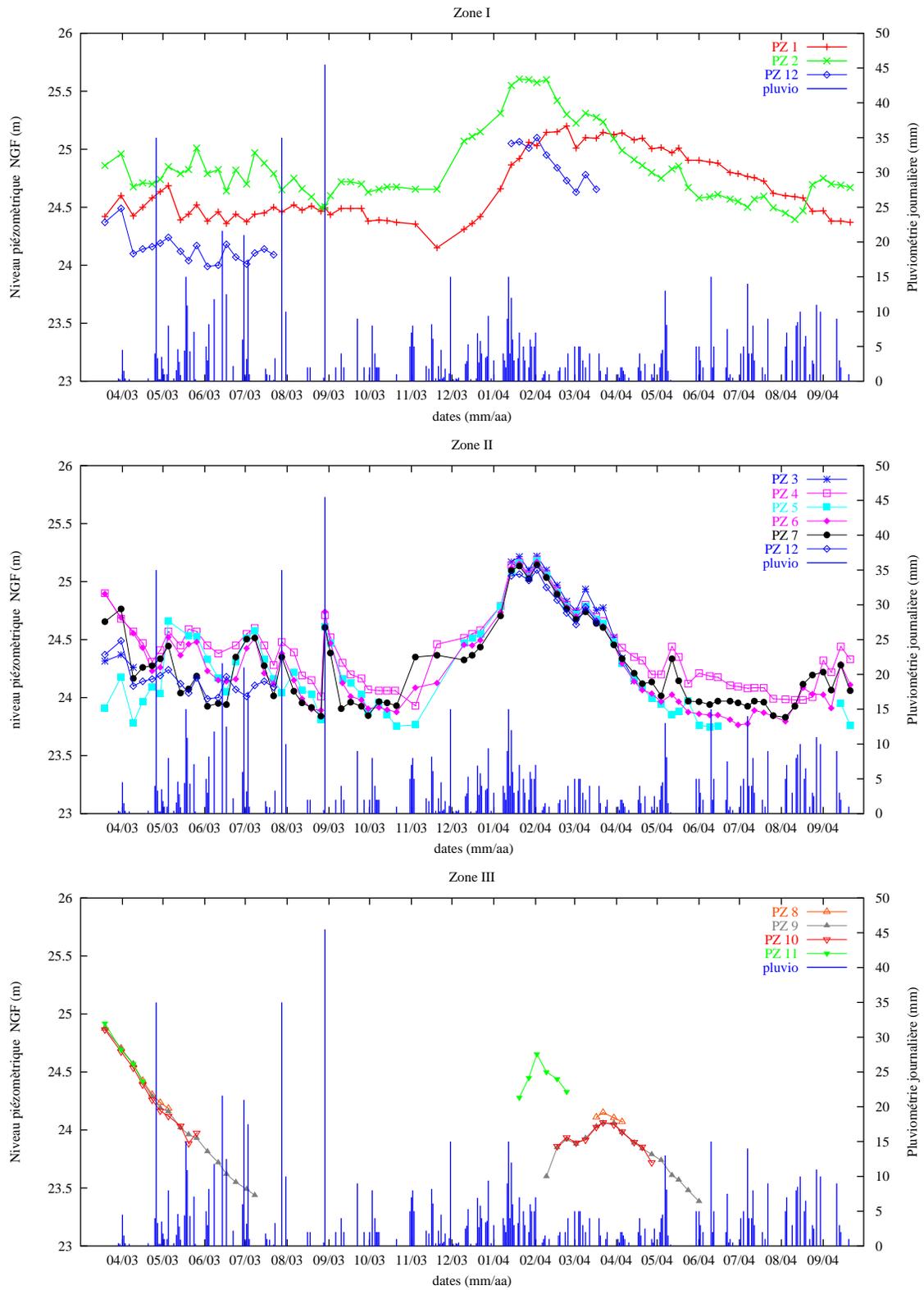


FIG. 9.3 – Niveaux piézométriques de la Zone I (en haut), de la zone II (au centre) et de la zone III (en bas) et pluviométrie journalière.

substratum de cette nappe. Cette couche n'est pas présente sur tout le site, il se peut qu'elle forme une cuvette au niveau de la zone II, avec un point bas observé au niveau du PZ5 (23,4 m). D'ailleurs cette zone semble se comporter comme une cuvette au sein de laquelle une nappe d'eau résiduelle est maintenue en période de basses eaux. En périodes de hautes eaux, le drainage pourrait intervenir soit par un système de surverse lorsque la surface piézométrique dépasse une certaine cote (24 m) soit par drainance lorsque la charge hydraulique est suffisante.

Zone III

Les piézomètres PZ8, PZ9, PZ10 et PZ11, ont été regroupés car ils suivent globalement le même comportement (Fig. 9.3). De mars à juillet 2003, les différents piézomètres ont les mêmes charges, indiquant une continuité hydraulique pour cette zone. Le drainage est tel que la nappe est descendue au dessous du niveau de surveillance piézométrique (-3 m sous le niveau du sol), les piézomètres étant ainsi à sec de juillet 2003 à janvier 2004. Cette nappe semble donc temporaire et n'est interceptée par les piézomètres qu'en période de hautes eaux.

Au cours des 6 premiers mois de suivi, les nappes de la zone II et III étaient à une altitude comparable (Fig. 9.1). Mais, au cours de l'hiver 2004, la nappe de la zone III se place à une altitude inférieure à celle observée dans la zone II (~1 m). Ces deux nappes, ne sont donc vraisemblablement pas en continuité hydraulique.

Au cours de l'hiver 2004, le piézomètre PZ11 se recharge avant les trois autres piézomètres pour lesquels la nappe est moins haute. Il semble que le PZ11 ne soit plus en continuité hydraulique avec les piézomètres PZ8, PZ9 et PZ10. La recharge ne semble donc pas homogène sur cette zone.

Le PZ11 est en zone limitrophe entre ces deux nappes, sa cote piézométrique plus élevée peut s'expliquer soit par une alimentation causée par la nappe de la zone II soit par une structure du matériel comparable à celle de la zone II, c'est-à-dire des fissures facilitant l'infiltration. On note également que les piézomètres PZ9 et PZ10 ont du retard à se mettre en charge, comparés aux autres piézomètres. Ceci pourrait être dû à une végétation plus dense à leur niveau qui augmente l'évapotranspiration et retarderait la recharge.

Lors des purges effectuées au moment des prélèvements, les piézomètres PZ8, PZ9 et PZ10 retrouvent en quelques minutes leur charge initiale, indiquant ainsi une bonne perméabilité du sédiment. Pour le piézomètre PZ11, il faut 3 jours environ pour que la nappe retrouve son niveau initial, ce qui indique une moins bonne perméabilité de ce point et confirme son comportement légèrement différent.

La figure 9.4 présente une coupe schématique de l'organisation possible des nappes de la zone II et de la zone III. Alors que la nappe de la zone II se maintient tout au long du suivi, la nappe de la zone III est interceptée par les piézomètres uniquement en période de hautes eaux. Par ailleurs, la présence d'un piézomètre crépiné entre 22 et 24 m (NGF), non présenté dans ce rapport, renseigne sur l'absence d'une nappe pérenne à son niveau.

9.1.2 Chimie des eaux

Dans un premier temps, la chimie des eaux sera présentée de manière globale pour chaque piézomètre, en s'appuyant sur des moyennes annuelles. Puis, les données ponctuelles seront présentées pour certains piézomètres représentatifs.

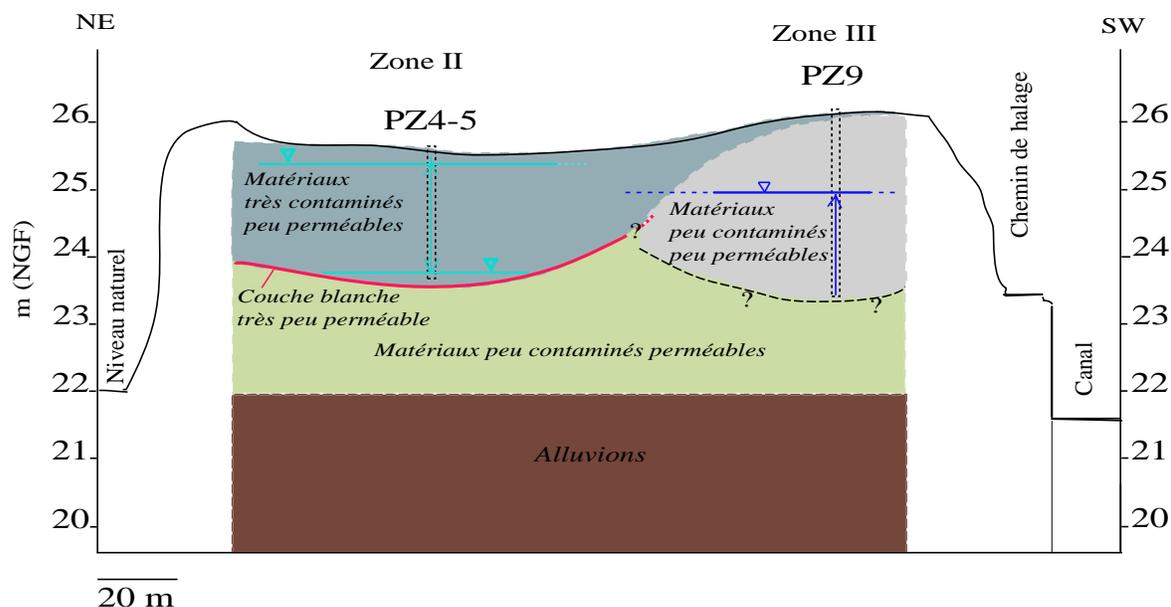


FIG. 9.4 – Coupe schématique SW-NE du site de dépôt : la zone II (PZ4, PZ5, PZ6 et PZ7) délimitée à la base par la couche blanche ; la zone III saturée en période de hautes eaux.

Les eaux du site ont été prélevées au sein des piézomètres de subsurface installés dans les sédiments. Compte-tenu de la perméabilité du terrain, les prélèvements ont été effectués sans purge préalable du piézomètre. Cette méthode de prélèvement a des conséquences non négligeables sur les propriétés (notamment rédox) des eaux échantillonnées. Le prélèvement est bi-mensuel d'avril à septembre 2003 et de janvier à mai 2004 et mensuel d'octobre 2003 à janvier 2004. Il faut également noter que certains piézomètres à sec pendant plusieurs mois n'ont pas permis d'assurer un suivi continu (PZ8, PZ9, PZ10, PZ11 et PZ12).

Classification des eaux du site

Les paramètres physico-chimiques et la qualité des eaux prélevées sur le site sont présentés en prenant en compte pour chaque piézomètre les valeurs moyennes obtenues pendant le suivi (mars 2003 à mai 2004).

Paramètres physico-chimiques

Le tableau 9.1 présente les valeurs moyennes enregistrées pour le pH, la conductivité et le potentiel rédox. On distingue ainsi différents groupes d'eaux. Un groupe pour lequel le pH peut être inférieur à 6 (PZ4, PZ5, PZ6 et PZ7), un groupe pour lequel le pH peut être supérieur 7 (PZ1, PZ2, PZ9 et PZ12) et un groupe intermédiaire.

Pour le potentiel rédox, on distingue des piézomètres présentant des eaux dont le potentiel est inférieur (PZ1 et PZ2) ou proches (PZ9 et PZ12) de 200 mV/ENH. Les autres piézomètres contiennent des eaux ayant des potentiels rédox supérieurs, compris, en moyenne, entre 300 et 400 mV/ENH.

Quant à la conductivité, elle est globalement comprise entre 2,3 et 3,7 mS/cm. La conductivité est plus élevée dans les piézomètres PZ3 et PZ4 et plus faible dans le piézomètre PZ1.

Piézomètre	pH	Eh (mV/ENH)	Conductivité (mS/cm)
PZ1	6,2-7,1	105	2,3
PZ2	6,7-7,8	153	2,6
PZ3	6,2-6,7	378	3,7
PZ4	5,5-6,5	407	3,2
PZ5	5,7-6,7	403	2,9
PZ6	5,7-6,9	398	2,5
PZ7	5,6-6,8	393	2,5
PZ8	6,7-6,8	343	2,6
PZ9	6,1-7,1	200	2,6
PZ10	5,8-6,8	373	2,9
PZ11	6,5-6,6	329	3,1
PZ12	6,4-7,3	223	3

TAB. 9.1 – Gamme de pH et valeurs moyennes annuelles du potentiel d’oxydo-réduction et de la conductivité des eaux du sédiment.

On distingue, ainsi, une zone pour laquelle les eaux sont plutôt acides et minéralisées, cette zone correspond assez bien à la zone II définie au cours de l’étude hydrogéologique. Par ailleurs, au niveau de la zone I, on enregistre des eaux plus réductrices et moins minéralisées.

Éléments en solution

La figure 9.5 présente les concentrations moyennes en éléments majeurs pour chaque piézomètre sur un **diagramme de Piper**. Sur ce diagramme, les cations majeurs (Ca-Mg-Na+K) sont normalisés et placés dans le triangle des cations. Les anions sont traités de la même manière dans le triangle des anions (HCO₃-Cl-SO₄). Chaque point est projeté sur le losange des faciès. Ainsi, il est possible de décrire ces eaux en terme de faciès.

Pour les cations, l’ensemble des eaux du site est calcique. Pour les anions, on constate que l’ensemble des eaux est peu concentré en chlorures et s’étale du pôle sulfaté pour le PZ5 au pôle carbonaté pour le PZ1. L’ensemble des eaux appartient au type sulfaté mis à part le PZ1. L’eau en PZ2 et dans une moindre mesure les eaux en PZ9, PZ10 et PZ12 sont moins sulfatées. Lorsque l’on définit les faciès, la majorité des eaux appartiennent au faciès sulfaté-calcique typique des eaux gypseuses, des zones d’évaporation ou du drainage minier. Les eaux en PZ4, PZ5, PZ6 et PZ7 peuvent être considérées comme hyper sulfaté-calciques. Par contre, les eaux du PZ1 sont bicarbonatées calciques et celles du PZ2 sont plutôt intermédiaires.

Le diagramme de Piper ne permet pas de discriminer les eaux en fonction des contaminants, bien que dans certaines eaux le zinc puisse être un ion dominant au même titre que le calcium. Ainsi, les concentrations moyennes pour chaque piézomètre sont présentées dans la figure 9.6. Ce **diagramme semi-logarithmique** permet de comparer les différentes concentrations et d’illustrer ainsi les différents faciès.

En s’intéressant aux éléments majeurs, on constate que les eaux sont assez homogènes quant aux teneurs en calcium et magnésium. Par contre, les eaux du PZ1 se distinguent de l’ensemble, par leurs concentrations en sulfates et en silice.

Les teneurs en carbone organique et inorganique sont assez dispersées. On distingue les eaux des PZ4 à PZ7 qui sont les moins concentrées, ce sont également ces eaux qui présentent les

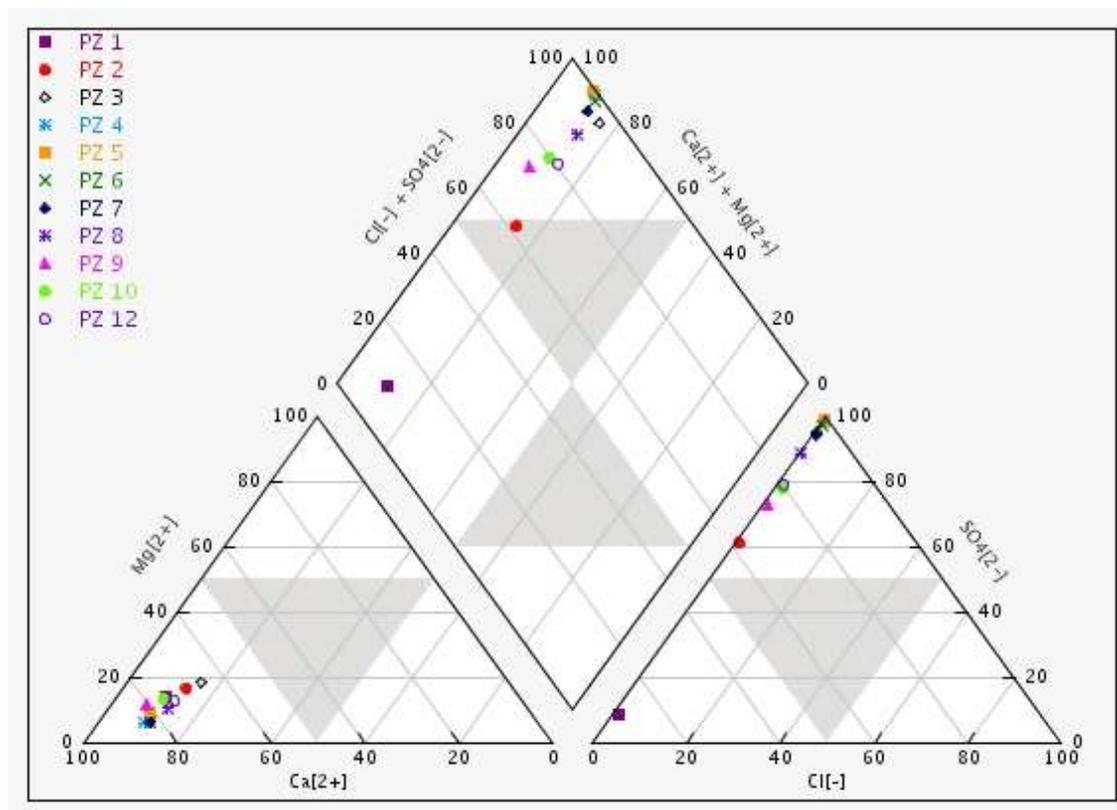


FIG. 9.5 – Diagramme de PIPER pour les eaux prélevées sur le site de dépôt.

pH les plus acides. À l'inverse, les eaux du PZ1 sont les plus fortement concentrées en carbone organique et inorganique.

Pour les éléments mineurs les concentrations observées dans les eaux sont très dispersées à l'échelle du site. Le diagramme 9.6 permet d'illustrer quels sont les polluants dominants pour chacun des piézomètres. Afin d'évaluer la qualité des eaux du site vis-à-vis des contaminants, les valeurs à constat d'impact pour les eaux (VCI_{eaux}) déterminées pour les usages non sensibles y ont été reportées. Ces valeurs guides ont été déterminées par le décret du 20 décembre 2001, revues le 9 décembre 2002, et s'appliquent aux eaux superficielles et souterraines. Les VCI_{eaux} usage sensible sont relatives aux eaux de baignade ou pour la consommation humaine.

Ainsi à l'échelle du site, le zinc et le cadmium sont les principaux contaminants des eaux à l'exception des eaux du PZ1 et du PZ2 dominées respectivement par le fer et l'arsenic.

Les teneurs en polluants inorganiques présents dans les eaux révèlent la présence de différentes catégories d'eau :

- PZ3, PZ4, PZ5, PZ6 et PZ7 présentent des eaux dont les teneurs en Zn, Cd, Pb et Mn sont très supérieures à la VCI_{eaux} . Globalement, les concentrations en ces métaux sont respectivement supérieures à 300 mg/L, 40 mg/L, 1 mg/L et 2 mg/L.
- PZ8, PZ9, PZ10 et PZ11 pour lesquels les métaux en solution sont les mêmes que ceux du groupe précédent mais dont les concentrations sont proches de la VCI_{eaux} ou en quantité nettement inférieures. Du fait de leur caractère réducteur, les eaux du PZ9 sont également

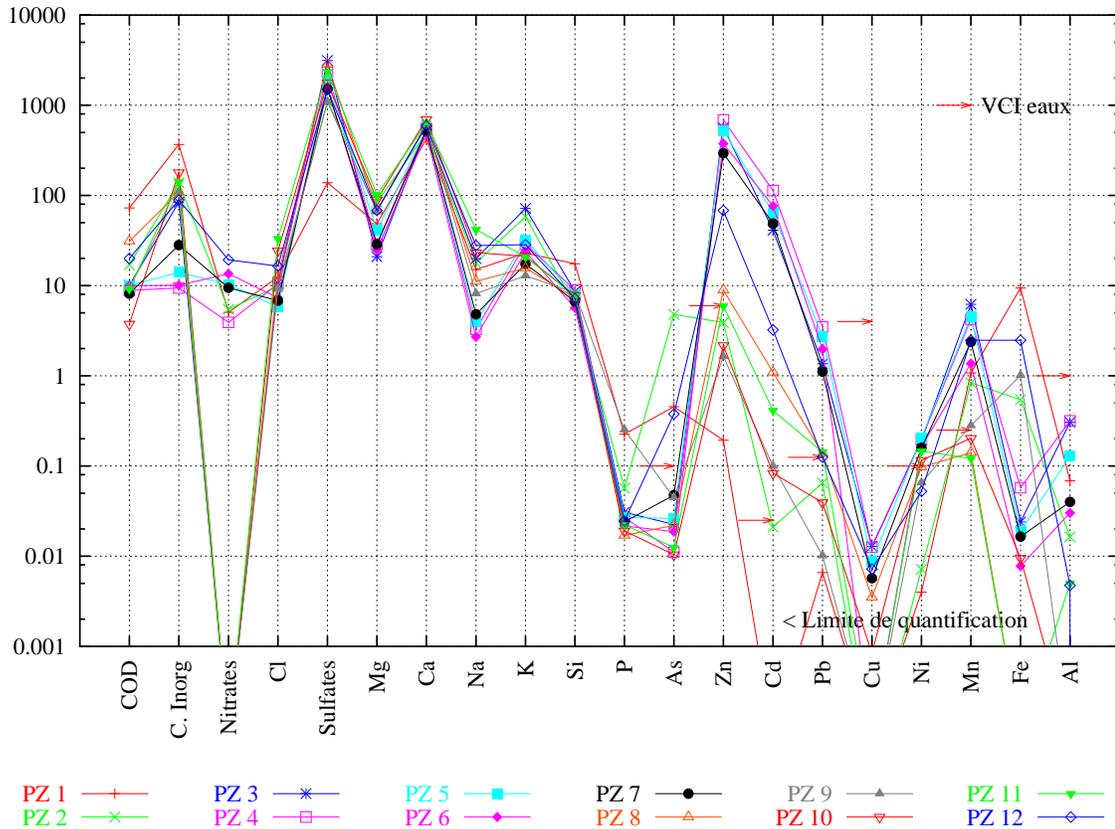


FIG. 9.6 – Diagramme semi-logarithmique des concentrations moyennes annuelles (mg/L) pour les différents piézomètres de subsurfaces installés au sein des sédiments. Les VCI_{eaux} usage non sensible sont reportées quand elles existent.

très concentrées en fer, en manganèse ainsi qu'en phosphore. Les concentrations en arsenic sont inférieures à la VCI_{eaux} .

- PZ1 et PZ2, dont les eaux sont contaminées en arsenic et concentrées en fer, présentent des teneurs en Zn, Cd et Pb inférieures à la VCI_{eaux} .
- Les eaux du PZ12 se distinguent des autres car elles sont polluées en zinc, cadmium et manganèse mais également en arsenic et en fer.

Les concentrations en nickel sont faibles et très peu dispersées à l'échelle du site. On note cependant, que les eaux du PZ1, PZ2, PZ9 et PZ12 ont des concentrations inférieures à la VCI_{eaux} . On rappelle que les eaux de ces piézomètres sont réductrices ce qui pourrait expliquer ces plus faibles valeurs. Les sédiments du site sont faiblement contaminés en nickel (26 mg/kg, Tab. 8.1) et les teneurs sont homogènes ce qui expliquerait également l'homogénéité des concentrations en solution.

Dans les eaux, la corrélation entre le cadmium et le zinc est bonne (Fig 9.7). Cette corrélation est fréquente dans les milieux naturels. Elle a également été observée lors des essais en laboratoire. En effet, ils ont des comportements géochimiques similaires. La corrélation entre ces deux métaux et le plomb est plus dispersée (Fig 9.8). Le plomb est beaucoup moins mobile dans les sols et les sédiments, cependant, il peut être corrélé au zinc et au cadmium en solution. Ces deux graphes permettent également de distinguer les différents types d'eaux plus ou moins

contaminées. Les eaux de la zone II (PZ3, PZ4, PZ5, PZ6 et PZ7) se distinguent aisément par leurs fortes concentrations en plomb, zinc et cadmium. Les eaux de la zone III (PZ8, PZ9, PZ10 et PZ11) se différencient des eaux de la zone I (PZ1, PZ2 et PZ12) par leur teneurs en fer et arsenic (Fig 9.9) et de la zone II par des teneurs plus faibles en zinc, en plomb et en cadmium. Le PZ9 est cependant intermédiaire, du fait d'un rédox comparable à la zone I. Par ailleurs, le PZ2 se distingue des autres piézomètres par ses teneurs élevées en arsenic.

Ces observations permettent ainsi, de délimiter des zones, selon la composition des eaux, qui sont comparables à celles décrites au cours de l'étude hydrogéologique (Fig. 9.2, page 169). La zone I contient des eaux, à pH neutre avec un potentiel réducteur, qui sont concentrées en fer et en arsenic. La zone II, à pH acide, contient des eaux plutôt oxydantes, très fortement polluées en zinc, cadmium et plomb. La zone III, tout comme les sédiments, contient des eaux faiblement contaminées.

Suivi de la qualité des eaux

Le suivi des eaux, mensuel ou bi-mensuel, selon les périodes, a été réalisé entre avril 2003 et mai 2004 sur les piézomètres présentant suffisamment d'eau pour assurer le prélèvement et la mesure des paramètres physico-chimiques *in situ*.

Paramètres physico-chimiques

L'ensemble des données **pH** observées sur le site varie entre 5,4 et 7,8 (Fig. 9.10). Il est maximal pour PZ2 et minimal pour PZ4. On distingue un groupe de piézomètres (PZ3, PZ4, PZ5, PZ6 et PZ7) pour lesquels les pH sont toujours minimaux comparés aux autres piézomètres. Le PZ1 et le PZ12 se situent toujours entre le PZ2 et les autres piézomètres. Les variations observées tout au long du suivi sont comparables. Pour les eaux des PZ3 à PZ7, le pH a tendance à diminuer en périodes de basses eaux tandis qu'il augmente lors de la remontée de la nappe.

Pour chaque piézomètre, le **potentiel d'oxydo-réduction** augmente lors de l'abaissement de la nappe et diminue en période hautes eaux (Fig. 9.10). On constate que l'ensemble des piézomètres installés dans la zone II présente des potentiels supérieurs à 300 mV. Le PZ1 est constamment en conditions réductrices, alors que le PZ2 devient oxydant en période de basses eaux, ce qui est probablement dû à un apport d'oxygène lors du dénoyement du sédiment. Le PZ12 initialement réducteur, devient oxydant après remontée de la nappe. Ce piézomètre a été fortement endommagé au cours de l'été 2003 et son comportement semble avoir changé à la suite de cet incident. Le PZ9 a un comportement particulier, lorsque le niveau de la nappe diminue, le potentiel d'oxydo-réduction devient négatif. En profondeur, les sédiments seraient donc plus réducteurs qu'en surface.

La **conductivité** est également présentée sur la figure 9.10. Globalement, elle tend à diminuer en période de basses eaux à l'exception du PZ7 puis remonte avec le niveau des eaux. Le PZ6 montre de fortes variations de conductivité (Fig 9.11) qui ne sont pas marquées pour les autres piézomètres. Les eaux du PZ6 semblent acquérir une forte conductivité lorsque la nappe est supérieure à 24,4 m NGF. En période de basses eaux, la diminution n'est pas immédiate, elle intervient environ 2 à 4 semaines après l'abaissement et le maintien de la nappe au-dessous de la côte 24,4 m NGF. Au contraire, la conductivité du PZ4 est relativement stable mis-à-part une légère hausse suite à la remontée de la nappe. Il est surprenant d'observer ce comportement différent entre PZ4 et PZ6 qui appartiennent à la même zone hydrogéologique et pour lesquels la chimie des eaux est en moyenne comparable. On peut trouver une explication en comparant

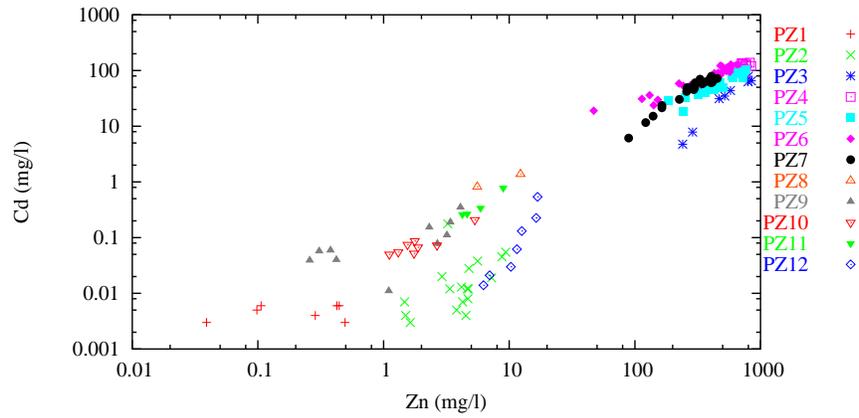


FIG. 9.7 – Corrélation entre le zinc et le cadmium dans les eaux prélevées sur le site au cours du suivi des piézomètres.

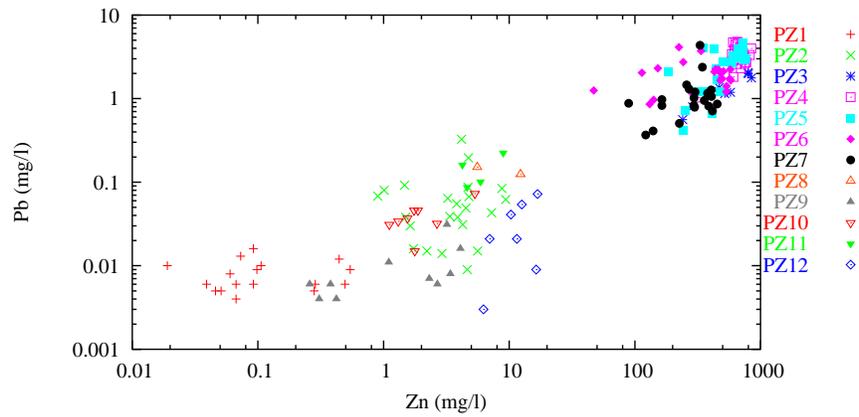


FIG. 9.8 – Corrélation entre le zinc et le plomb dans les eaux prélevées sur le site au cours du suivi des piézomètres.

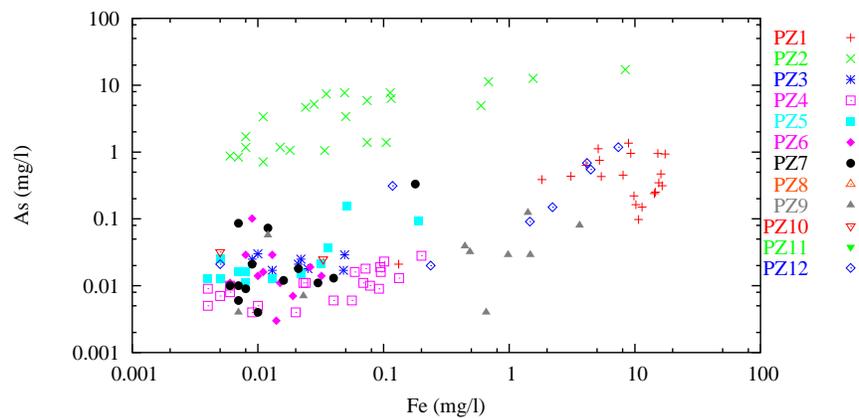


FIG. 9.9 – Corrélation entre le fer et l'arsenic dans les eaux prélevées sur le site au cours du suivi des piézomètres.

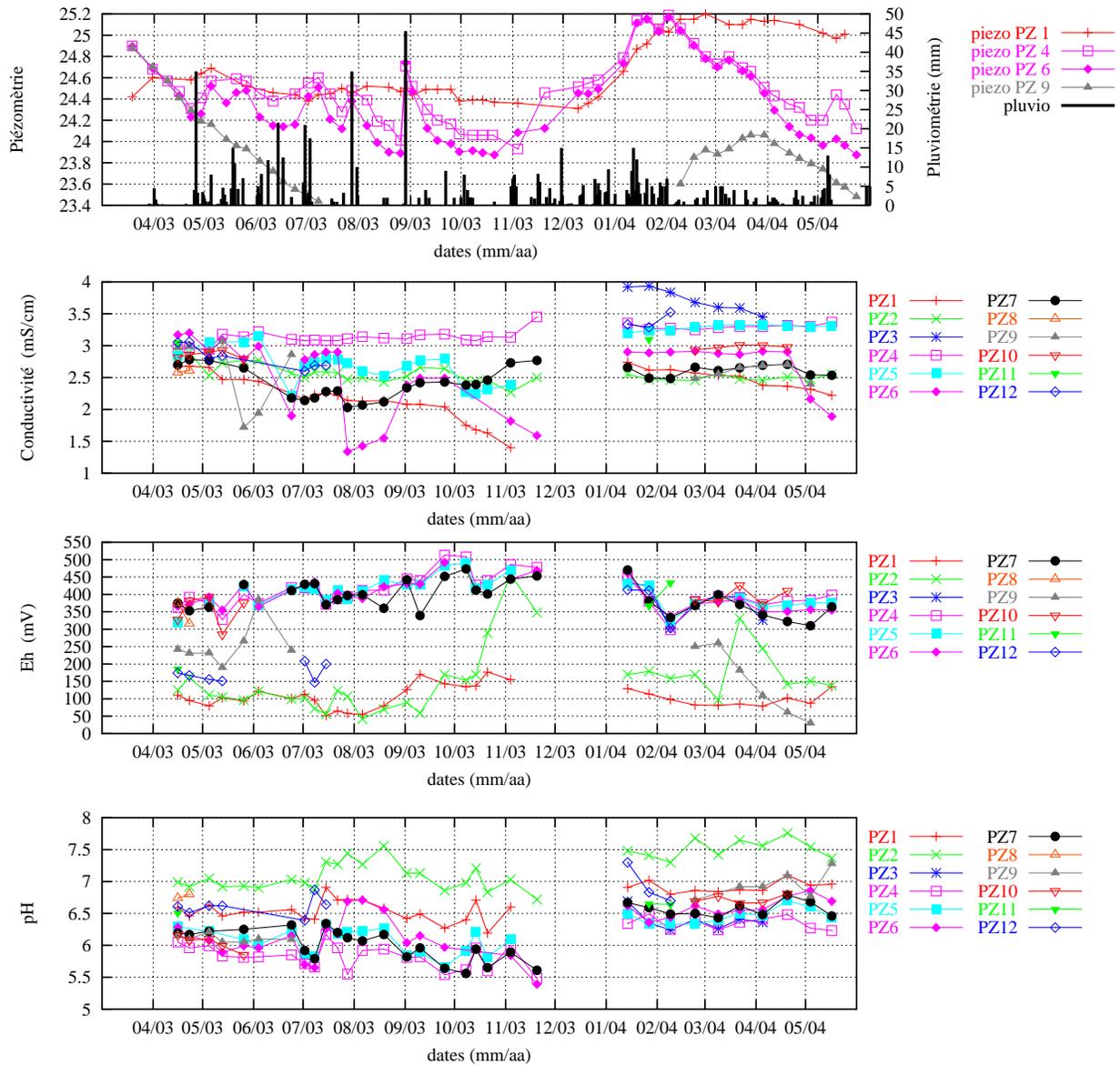


FIG. 9.10 – Suivi des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, Cond.). Le graphique du haut présente la pluviométrie et les niveaux piézométriques de PZ4, PZ9 et PZ12.

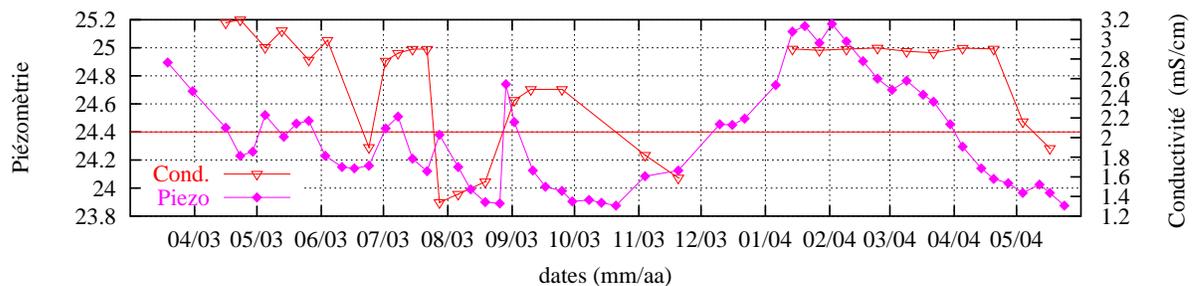


FIG. 9.11 – Relation entre la conductivité et la surface piézométrique des eaux du PZ6.

les profils de concentrations des métaux contenus dans les sédiments pour les forages P4 et P6 correspondant à ces deux piézomètres. Les logs de concentrations du plomb présentés dans la figure 8.16 (page 155) indiquent que la nappe du PZ4 réside dans un matériel fortement contaminé quelque soit sa hauteur tandis que dans le PZ6, la nappe est en contact avec des sédiments faiblement contaminés en période de basses eaux. Les variations de la conductivité s'expliquent donc par le fait que les eaux sont en contact avec du matériel différent selon la profondeur. Le matériel fortement contaminé contenant vraisemblablement des phases plus solubles ou des phases disponibles en plus grande quantité.

On constate également que les eaux du PZ1 subissent une forte minéralisation lorsque la nappe remonte en hiver. Ceci est d'autant plus marqué pour le PZ3 qui est resté à sec pendant plusieurs mois et pour lequel la minéralisation est très importante. Après une longue période de basses eaux, les sédiments ont été soumis à une longue phase d'oxydation et d'altération pendant laquelle des minéraux secondaires ont précipité. Lors de la remontée de la nappe, les phases secondaires, facilement solubles, sont dissoutes conduisant à une forte minéralisation des eaux.

Suivi des éléments en solution

Dans cette partie, seules les données concernant les piézomètres PZ4 et PZ6 seront présentées, elles seront prises comme représentatives de la zone II. Pour la zone I, du fait de leur fonctionnement particulier, les suivis des deux piézomètres PZ1 et PZ2 seront présentés. Quant à la zone III et au PZ12, du fait du petit nombre de mesure tout au long du suivi, les données mensuelles ne seront pas décrites. Les données sont présentées en parallèle avec la piézométrie.

Le suivi des eaux du piézomètre PZ1, présenté sur la figure 9.12, s'accorde assez bien avec celui de la piézométrie. On observe une diminution des teneurs en calcium, sulfates, carbone inorganique, fer, manganèse et arsenic au cours du drainage de la nappe tandis que ces éléments augmentent en solution après sa remontée en janvier 2004. Cette remontée est également accompagnée par une augmentation des concentrations en carbone organique et en zinc.

Le suivi des eaux du piézomètre PZ2 est présenté sur la figure 9.13. Les eaux du PZ2 sont beaucoup plus concentrées en arsenic mais moins concentrées en fer que celles du PZ1. Dans ces deux piézomètres (PZ1 et PZ2) les concentrations en carbone inorganiques (> 100 mg/L) sont élevées ce qui pourrait expliquer les plus forts pH mesurés dans ces eaux.

Les eaux du piézomètre PZ4 présentent des concentrations en éléments relativement stables pendant la durée du suivi ce que laissait supposer le suivi de la conductivité (9.14). Au cours de la phase de drainage de la nappe, les concentrations en silice et en carbone inorganique augmentent progressivement et le pH diminue. A l'inverse, les concentrations en fer diminuent alors que le potentiel d'oxydo-réduction augmente. Le zinc, le cadmium et le plomb pourraient être associés au pH, sa diminution augmenterait leur mobilité, mais les variations sont de faibles amplitudes. Les sulfates en solution semblent légèrement augmenter lorsque le niveau de la nappe remonte. L'aluminium semble également suivre ce comportement de manière moins significative et pourrait être représentatif de la mobilisation de fines. Ainsi, l'abaissement de la nappe, amène le sédiment en condition non saturée, au sein duquel les sulfures peuvent s'oxyder et le fer(II) précipiter, diminuant ainsi le fer en solution. Cette oxydation, abaisse le pH qui est tamponné par les carbonates et les silicates ce qui aurait pour conséquence une augmentation du carbone inorganique et de la silice en solution.

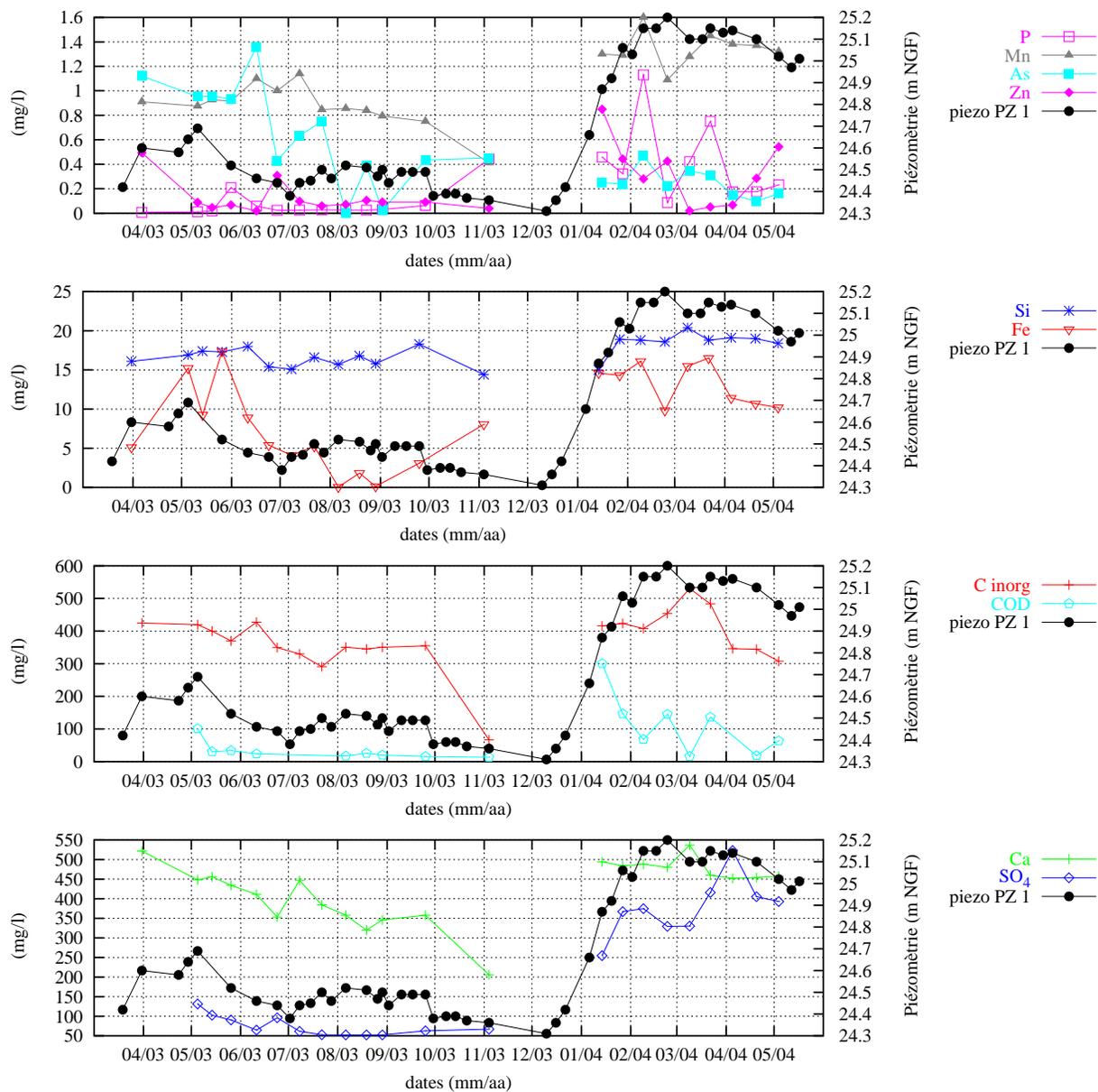


FIG. 9.12 – Suivi des concentrations dans les eaux prélevées en PZ1.

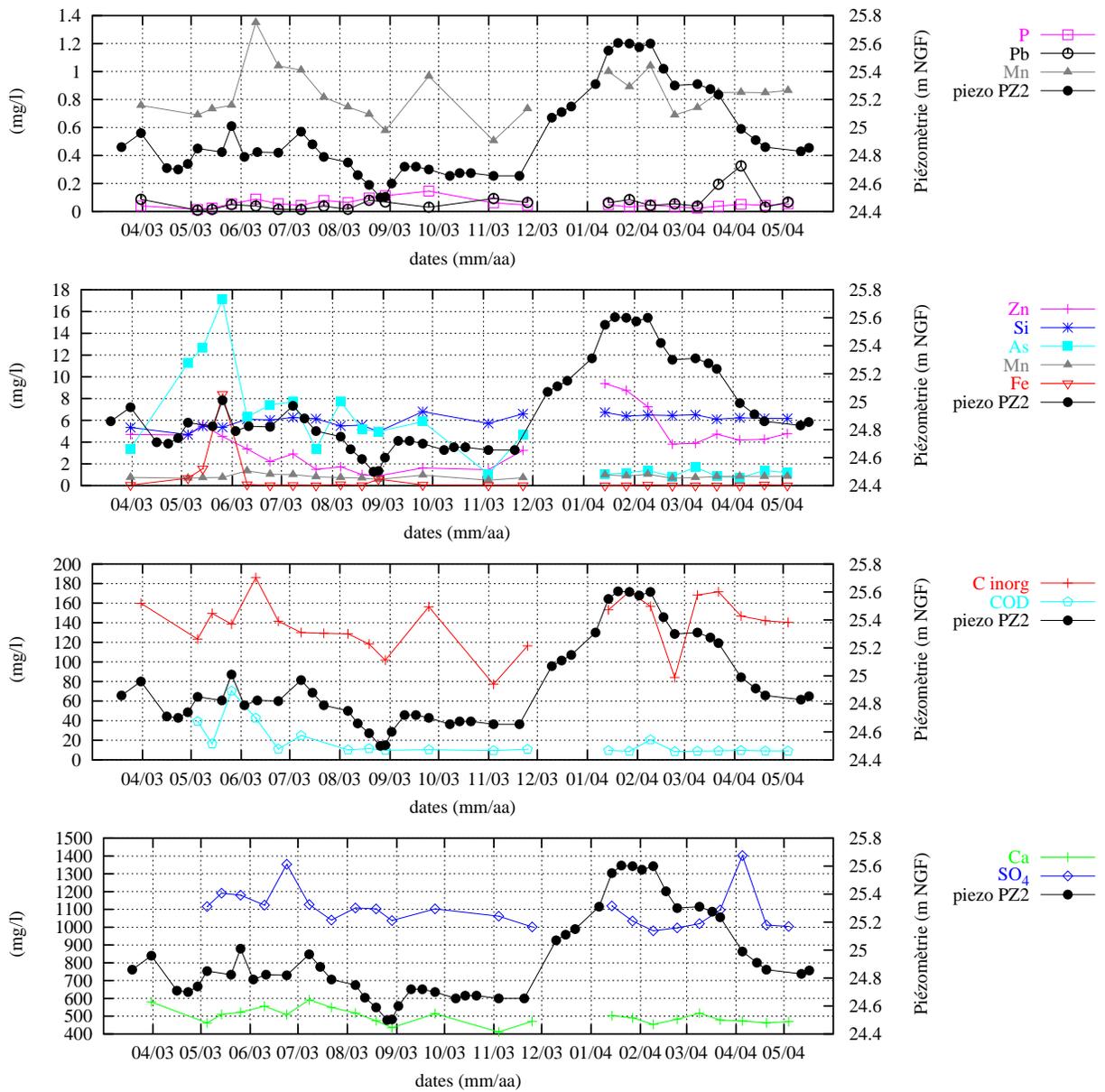


FIG. 9.13 – Suivi des concentrations dans les eaux prélevées en PZ2.

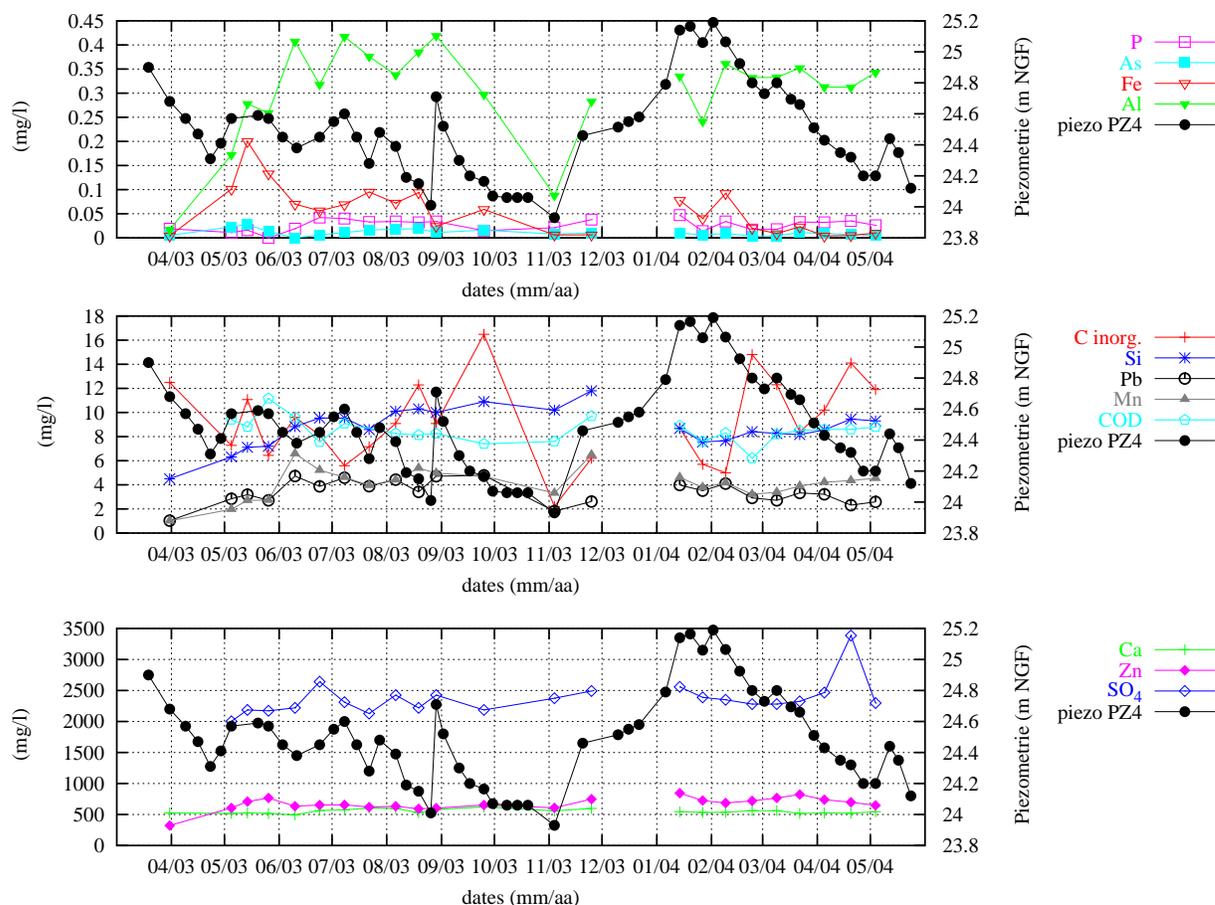


FIG. 9.14 – Suivi des concentrations des eaux prélevées en PZ4.

Les eaux du piézomètre **PZ6** varient de manière plus significative que celles du PZ4. La figure 9.15 montre que les sulfates et dans une moindre mesure le zinc et le calcium varient avec le niveau de la surface piézométrique. Lors de la phase de drainage de la nappe, les concentrations diminuent et sont variables. A l'inverse, en période de hautes eaux, les concentrations se stabilisent, alors que les eaux saturent les sédiments très contaminés. Cette stabilité des concentrations a été soulignée lors du suivi des eaux du PZ4, pour lequel la nappe est, en permanence, en contact avec le matériel très contaminé. Ainsi, dans ces couches, la chimie des eaux est vraisemblablement stable tout au long de l'année. Par exemple, en période de hautes eaux, les sulfates se stabilisent autour de 2 000 mg/L c'est-à-dire dans des proportions comparables à celles des eaux du PZ4. Les teneurs en silice diminuent avec le drainage de la nappe et augmentent lors de la remontée de la nappe au cours de l'hiver. Alors que le carbone inorganique en solution semble augmenter lorsque la nappe s'abaisse et le pH diminue. Le fer et l'aluminium semblent être plus remobilisés lors des remontées de la nappe. Pour le manganèse et le plomb on note également une remobilisation en période de hautes eaux mais également des pics de concentrations lors de la phase de drainage, ceci pourrait être expliqué par la chute du pH qui favoriserait leur remobilisation.

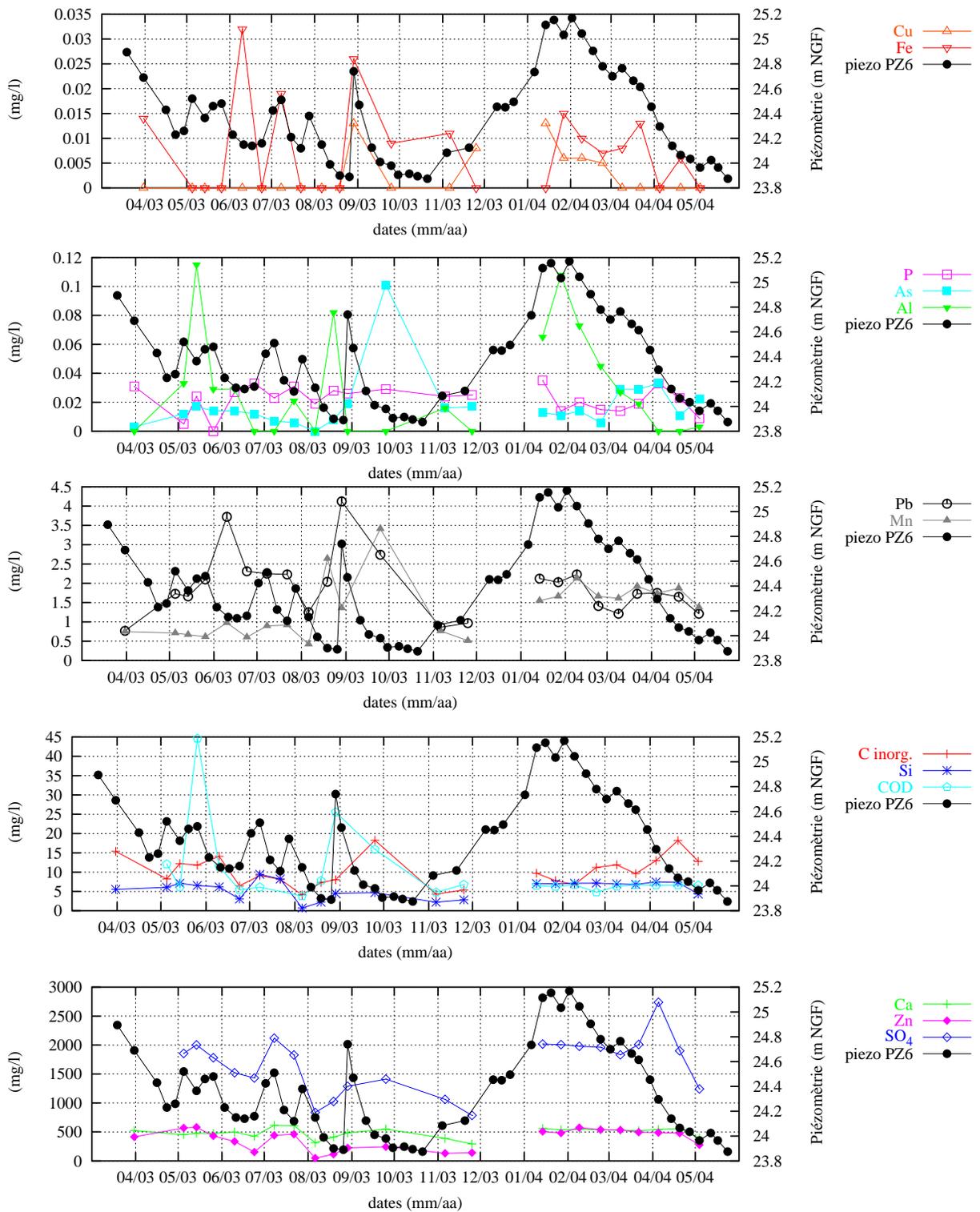


FIG. 9.15 – Suivi des concentrations des eaux prélevées en PZ6.

9.2 Étude géochimique et hydrogéochimique des sédiments

Le suivi hydrogéologique et chimique des eaux du site a permis de délimiter trois zones ayant des comportements caractéristiques. Ensuite, l'objectif était de comprendre les mécanismes géochimiques qui contrôlent la chimie des eaux pour chacune de ces zones.

Pour cela différentes approches sont possibles, d'une part en étudiant les teneurs totales en contaminants dans les sédiments et d'autre part en étudiant la mobilité de ces contaminants à l'aide d'extractions sélectives simples et séquentielles. Ces extractions chimiques sont classiquement employées dans le cadre d'études sur les sols pollués. Ces études sont ensuite complétées par des calculs de spéciation et par une modélisation géochimique à l'aide du code de calcul CHESS (section 3.1).

9.2.1 Étude de la disponibilité des métaux

La caractérisation du site, décrite dans le chapitre 8.2, a permis de déterminer la distribution des polluants dans les sédiments et dans les eaux. Il est donc facile de relier la contamination des eaux à celle du sédiment. Ainsi, la zone I, riche en hydrocarbures, est caractérisée par des eaux plutôt stagnantes, réductrices et contaminées en arsenic et en fer. Malgré les fortes concentrations en plomb, zinc et cadmium ces éléments ne sont que peu mobilisés dans les eaux. Par contre, la zone II, dont les sédiments sont également fortement contaminés en plomb, zinc et cadmium présente des eaux très contaminées en ces éléments. Quant à la zone III, elle présente une nappe en période de hautes eaux dont les teneurs en contaminants sont moins élevées, en relation avec les sédiments de cette zone qui sont également très peu contaminés en métaux. Ceci expliquerait, dans un premier temps, la faible contamination des eaux.

Approche par extraction simple au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Des extractions simples au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ont été menées sur différents échantillons de sédiment prélevés en divers lieu du site et à diverses profondeurs pour évaluer la mobilité des métaux et métalloïdes. Comme les eaux du site sont fortement minéralisées, ce protocole a été préféré à des lixiviations à l'eau. Ces extractions permettent de mobiliser la fraction facilement mobilisable. Celle-ci est composée de la fraction soluble et de la fraction échangeable. Du fait des fortes concentrations en calcium rencontrées dans les eaux (500 mg/L), il semble que les extractions simples soient un bon analogue. Le protocole retenu est celui utilisé dans le cadre des expérimentations en laboratoire présenté précédemment, celui du BCR modifié (0,01 M, 3h, Tab. 4.1 page 60). Les extractions simples au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ont été réalisées sur une série d'échantillons choisis en fonction de leur localisation sur le site et en fonction de leur profondeur. Les résultats sont exprimés dans la figure 9.16 en concentration massique (mg extrait/kg de sédiment).

Un échantillon de subsurface (30-40 cm de profondeur) et un échantillon profond (respectivement 160 et 240 cm) ont été analysés le long des profils de PZ1 et PZ9. Les extractions ont permis de caractériser le potentiel de mobilisation des contaminants présents. On constate que le zinc, le plomb et le cadmium sont légèrement mobilisables au niveau du PZ1 et peu voire pas mobiles en PZ9.

Au niveau du PZ3 des échantillons prélevés à 40, 120 et 170 cm de profondeur ont également été dosés. En surface et à 120 cm, le zinc, le cadmium et le plomb sont facilement mobilisables.

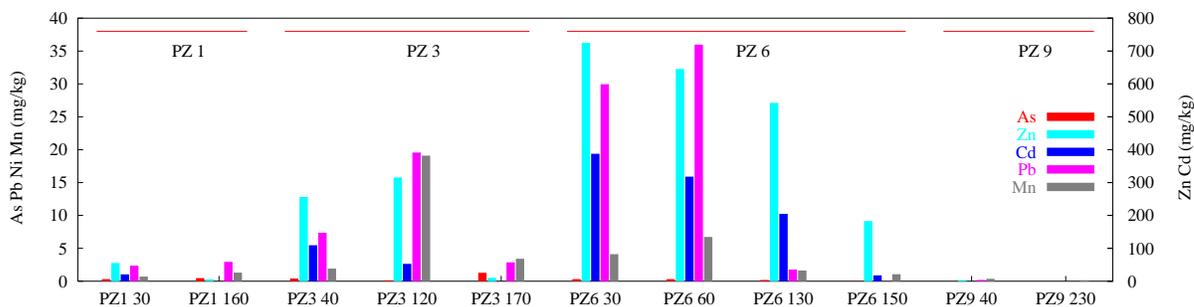


FIG. 9.16 – Concentrations massiques des éléments extraits au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (en mg/kg de sédiment).

piézomètre prof. (cm)	PZ1		PZ3			PZ6				PZ9	
	30	160	40	120	170	40	60	135	150	40	240
Zn	0,2	0,04	0,8	0,8	0,06	2,7	2,4	2,0	0,7	0,2	0,4
Cd	1,6	0,01	5,5	0,3	0,01	30,2	24,8	16	1,4	1,6	5,1
Pb	0,004	0,014	0,02	0,03	0,013	0,055	0,07	0,003	0	0,04	0
Mn	0,21	0,65	0,6	7,5	1,6	1,3	2,1	0,5	0,3	0,3	0,2

TAB. 9.2 – Pourcentage massique d'élément extrait au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en fonction des teneurs totales.

A 120 cm de profondeur le plomb et le manganèse sont plus fortement mobilisable. Par contre à 170 cm de profondeur le zinc, le plomb et le manganèse ne sont plus que faiblement mobilisables.

Pour le PZ6, des échantillons prélevés à 40, 60, 135 et 150 cm de profondeur ont été analysés. Ce profil présente une diminution nette de la fraction mobilisable du zinc et du cadmium avec la profondeur. Le plomb et le manganèse sont plus mobiles à 60 cm de profondeur. Cette augmentation de la mobilité a également été observée en PZ3.

Le tableau 9.2 présente ainsi les pourcentages extraits pour chaque élément en fonction des teneurs totales. Ainsi dans le PZ6 malgré une mobilité constatée des métaux en surface, la fraction en plomb extrait est négligeable (0,07 %) par rapport à la teneur totale, pour le zinc environ 2% sont mobiles alors que pour le cadmium ce pourcentage s'élève à 30%. Ces pourcentages permettent de comparer la mobilité des contaminants le long des différents profils. Ainsi, alors qu'en PZ3 et PZ6 les teneurs en plomb, zinc et cadmium totaux sont très élevées, on constate que ces éléments sont beaucoup plus mobiles le long du profil PZ6 que du profil PZ3. Ceci suggère donc une distribution différente des contaminants entre les phases solides constituant la matrice. Le long du profil PZ6 en plus d'une diminution des concentrations massiques avec la profondeur, on observe également une diminution des pourcentages, ce qui suggère une diminution de la mobilité de long de ce profil.

Ces résultats en pourcentage n'ont pas de réelle signification d'un point de vue environnemental puisque c'est la concentration massique qui est directement révélatrice des quantités mobiles. Par exemple, les eaux du PZ3 présentent des concentrations supérieures à la VCI_{eaux} pour le plomb et la fraction extraite au cours de l'extraction simple est comprise entre 3 et 20 mg/kg pour cet élément mais celle-ci ne représente que 0,01 à 0,2% du plomb total. Les eaux du PZ9 sont contaminées en cadmium, cependant les sédiments analysés présentent une fraction mobile de cadmium comprise entre 0,015 et 0,5 mg/kg. Cette concentration est-elle suffisante

pour contaminer les eaux ou bien le cadmium, très mobile, s'infiltrer depuis la couche de surface (0-30 cm) dont les concentrations sont similaires aux sédiments du PZ3 (Fig. 8.15, page. 155).

L'ensemble des eaux du site est contaminé en nickel, la fraction échangeable mesurée pour cet élément, à l'échelle du site, varie entre 0 et 0,3 mg/kg (résultats non présentés).

Approche par extraction séquentielle

L'utilisation des extractions séquentielles et l'interprétation des résultats sont sujettes à controverses. Compte-tenu de la sélectivité des extractants utilisés et des incertitudes expérimentales, il est délicat d'interpréter ces données. Ce protocole a cependant été testé afin d'évaluer le fractionnement des métaux dans les sédiments. L'objectif est de tenter de distinguer la répartition des contaminants avec la profondeur et selon les caractéristiques géochimiques des zones de prélèvement.

Les extractions séquentielles ont été réalisées selon le protocole du BCR (4.1.3, page 4.1.3). Les résultats sont présentés dans les figures 9.17 à 9.21 et les valeurs sont exprimées en concentrations massiques (mg/kg) pour chacune des fractions discriminées au cours de l'extraction séquentielle. Ces fractions sont la fraction F1 représentative de la fraction acido-soluble, essentiellement les sulfates, les carbonates et la fraction échangeable; la fraction F2 théoriquement représentative des éléments associés aux phases réductibles, notamment les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse; la fraction F3 représentative des éléments associés aux phases oxydables, dont les sulfures et les substances organiques et la fraction res. correspondant au résidu, c'est-à-dire aux éléments non extraits par les réactifs précédents et extraits à l'eau régale.

En PZ6, ont été prélevés deux échantillons fortement contaminés à faible profondeur (30 et 60 cm de profondeur) et deux échantillons plus profonds et moins contaminés (130 et 150 cm de profondeur). Au niveau du PZ3, 3 échantillons ayant de fortes concentrations ont été étudiés (40, 120 et 170 cm de profondeur). Ces deux piézomètres présentent des eaux fortement contaminées, attribuées à la zone II. Deux échantillons prélevés à deux profondeurs sur les PZ1 (30 et 160 cm de profondeur) et PZ9 (40 et 230 cm de profondeur) ont également été analysés. Ces échantillons sont associés respectivement à la zone I (pH neutre et sédiments réducteurs) et à la zone III présentant des eaux faiblement contaminées. Les échantillons étudiés sont les mêmes que ceux décrits lors des extractions simples.

Pour évaluer l'évolution de la répartition des métaux, il faut dans un premier temps définir quelle était la répartition des métaux dans le matériel initial. Ces matériaux sont issus du curage du canal de la Deûle ou bien de la gare d'eau, en supposant qu'ils étaient à l'équilibre avec des conditions anoxiques, les métaux devaient principalement être associés à des phases oxydables (sulfures) et acido-solubles (carbonates). Ces associations sont classiquement observées lors des extractions séquentielles menées sur des sédiments anoxiques (Stephens et al., 2001). Les métaux peuvent éventuellement être présents dans les sédiments sous forme résiduelle (scories, résidus métallurgiques) et peu probablement associés à des phases réductrices tels que les oxydes qui précipitent plutôt sous forme secondaire à la suite de la mise en dépôt et de l'oxydation des sédiments.

Le profil du PZ3 (Fig. 9.17) montre qu'en surface les fractions acido-solubles et réductibles sont majoritaires. La fraction réductible (oxydes) est dominante pour le zinc et le plomb. En profondeur, les fractions oxydable en zinc, cadmium et plomb et résiduelle dans le cas du plomb deviennent majoritaires. En surface suite à l'oxydation des sulfures, la fraction oxydable est faible tandis que les métaux libérés par les sulfures se redistribuent vers les oxydes (phase

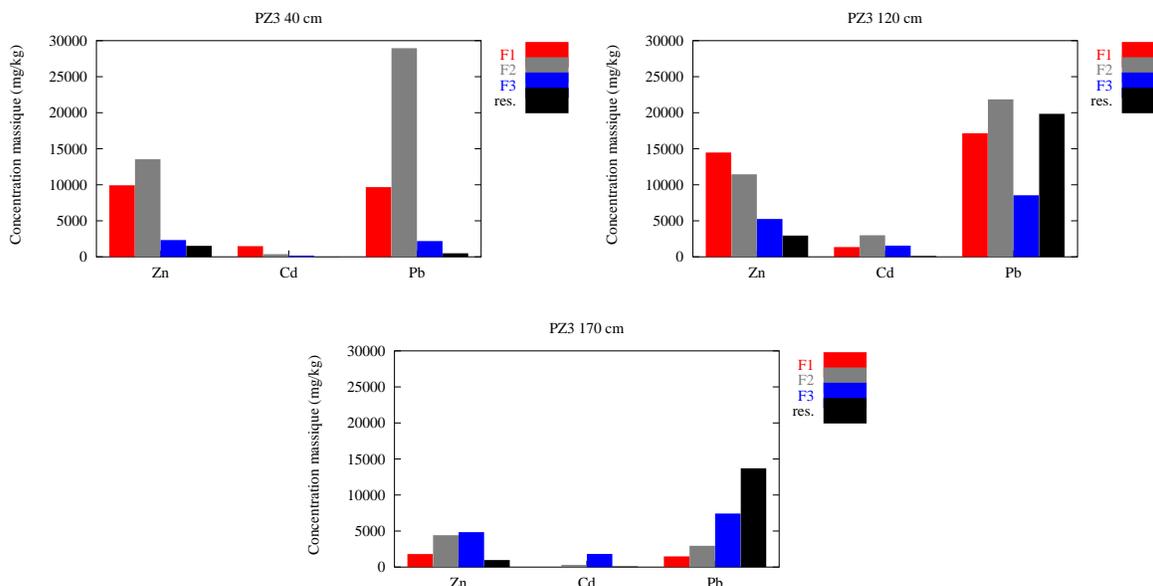


FIG. 9.17 – Profil PZ3 : Fractionnement des métaux entre les phases acido-solubles F1, réductibles F2, oxydables F3 et résiduelles res. définies par le protocole d'extraction séquentielle du BCR.

réductible) et les phases acido-solubles. Sur le profil PZ3, à 120 cm de profondeur la fraction acido-soluble est plus importante qu'à 40 cm. Une plus forte acidité en surface entraînerait une moins bonne stabilité de cette fraction. De plus, en zone non saturée ce sédiment est soumis à un intense lessivage. Cette acidité serait le produit de l'oxydation des sulfures en zone non saturée.

A 170 cm, on est en présence du matériel peu altéré, riche en hydrocarbures, où les sulfures et la phase résiduelle dominant. Ce sédiment et son fractionnement est comparable à celui du PZ1 à 160 cm (Fig. 9.18). En surface ces deux points (PZ1 et PZ3) présentent également un fractionnement comparable, notamment une faible fraction résiduelle en plomb (Fig. 9.18).

La faible proportion de plomb disponible dans la fraction résiduelle en surface pourrait être expliquée par une altération de surface qui aurait diminué cette fraction si l'on considère que cette fraction était effectivement présente lors du dépôt. Cette altération de la fraction résiduelle au cours de l'oxydation a déjà été observée dans des sédiments par Stephens et al. (2001) à l'aide du même protocole d'extraction séquentielle (BCR). Les auteurs ont étudié l'influence du potentiel d'oxydo-réduction sur le fractionnement des métaux dans un sédiment. Ils ont montré que le plomb et le zinc, initialement présents dans la phase résiduelle se redistribuent vers la phase réductible formée au cours de l'oxydation du sédiment. Ces phases réductibles étant notamment la ferrihydrite, l'hématite et la goëthite qui sont des phases très réactives vis-à-vis des métaux.

Cette distinction entre les échantillons de surface et profonds ne peut être faite en PZ6. En effet, les échantillons à 30 et 60 cm (Fig. 9.19) présentent une fraction résiduelle dominante pour le zinc et le plomb. Il s'agirait alors de matériel de nature différente de celui observé en surface du PZ1 et PZ3 mais comparable à celui observé en PZ3 à 120 cm. Ceci est compatible avec la mise en dépôt successive d'un premier sédiment en PZ1, PZ3 et en PZ6, puis un second dépôt mis en place uniquement au niveau du PZ3 et du PZ1. Le profil PZ6 confirme cependant

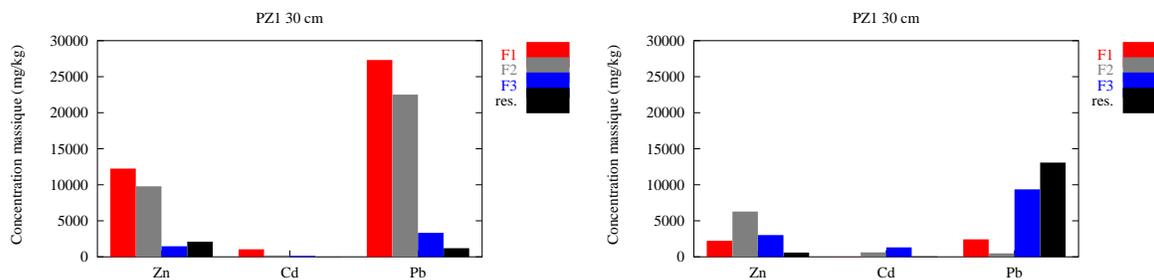


FIG. 9.18 – Profil PZ1 (30 et 160 cm) : Fractionnement des métaux entre les phases acido-soluble F1, réductible F2, oxydable F3 et résiduelle res. définies par le protocole d'extraction séquentielle du BCR.

l'augmentation de la fraction acido-soluble et oxydable (sulfures, matières organiques) pour le zinc et le cadmium entre 30 cm et 60 cm de profondeur.

Le PZ6 est moins fortement contaminé en profondeur (130 et 150 cm). Le fractionnement des métaux (Fig. 9.20) est différent de celui observé en surface ou sur le PZ3 à 120 cm de profondeur. Pour ces échantillons les métaux sont principalement distribués entre les fractions acido-soluble (carbonates) et réductible (oxydes). Ces phases pouvant être secondaires, on peut supposer que les contaminants aient migré depuis les couches sus-jacentes et qu'ils aient été immobilisés par précipitation ou adsorption. En prenant l'hypothèse que la contamination ait été apportée sous forme de sulfures ou de phases résiduelles, il n'est pas surprenant que dans des terrains peu contaminés ces fractions soient négligeables : pour le zinc, les concentrations associées à la phase oxydables et résiduelles sont respectivement de 110 et 168 mg/kg. Le même fractionnement est observé pour l'échantillon de subsurface du PZ9. Prélevé sous une couche très polluée, l'échantillon PZ9 (40 cm) moyennement contaminé présente essentiellement des métaux répartis entre les phases acido-solubles et réductibles (Fig. 9.21). Ces fractions diminuent significativement avec la profondeur tandis que les fractions oxydables et résiduelles sont faibles et pourraient être rapprochées du fond géochimique local. Ce type de profil serait le marqueur d'une contamination d'origine secondaire. Il aurait été utile d'analyser d'un échantillon entre 0 et 30 cm sur le PZ9 pour lequel le sédiment est très contaminé afin de vérifier la présence de métaux dans la fraction oxydable et résiduelle.

Le cadmium semble avoir un fractionnement associé à la profondeur plutôt qu'à la zone étudiée. Ainsi son fractionnement est comparable pour tous les échantillons de surface pour lesquels la fraction acido-soluble est dominante. A moyenne profondeur, la fraction majoritaire est la fraction réductible (oxydes) vis-à-vis de laquelle le cadmium a de fortes affinités dans les sols (Alloway, 1995). En zone profonde et contaminée la fraction principale est la fraction oxydable (sulfures et matières organique) et en zone profonde peu ou pas contaminée (< 800 mg/kg) le cadmium est distribué principalement dans la fraction acido-soluble.

Les extractions séquentielles malgré leurs inconvénients semblent permettre la distinction entre différents sédiments. Elles seraient donc un outil non négligeable lors de l'étude de tels dépôts où des couches d'origines diverses et variées sont peu discernables. Ainsi entre PZ6 et PZ1 les terrains pourraient avoir des origines différentes, ce qui a été suspecté lors de la caractérisation du site en raison des concentrations en HAP très différentes. Ces extractions séquentielles pourraient renseigner si les contaminants sont d'origine primaire, lorsque celle-ci se distingue des phases secondaires. Par exemple, dans le cas de sédiments de curage mis en dépôt, les

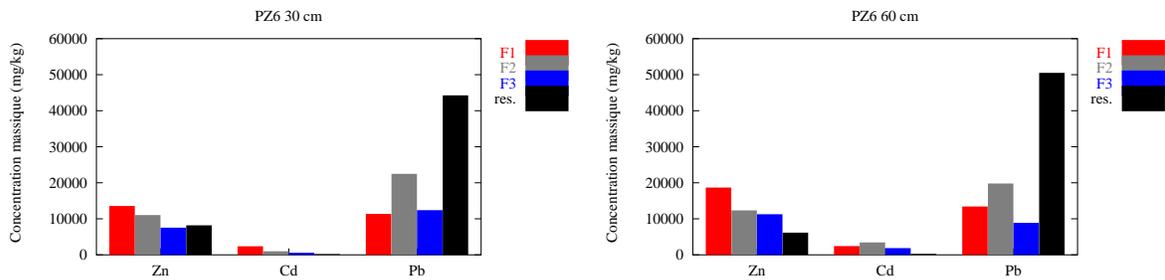


FIG. 9.19 – Profil PZ6 (30, 60 cm) : Fractionnement des métaux entre les phases acido-soluble F1, réductible F2, oxydable F3 et résiduelle res. définies par le protocole d'extraction séquentielle du BCR.

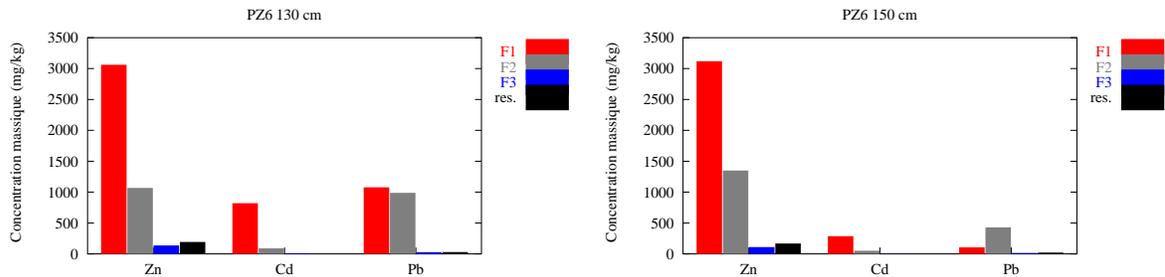


FIG. 9.20 – Profil PZ6 (130 et 150 cm) : Fractionnement des métaux entre les phases acido-soluble F1, réductible F2, oxydable F3 et résiduelle res. définies par le protocole d'extraction séquentielle du BCR.

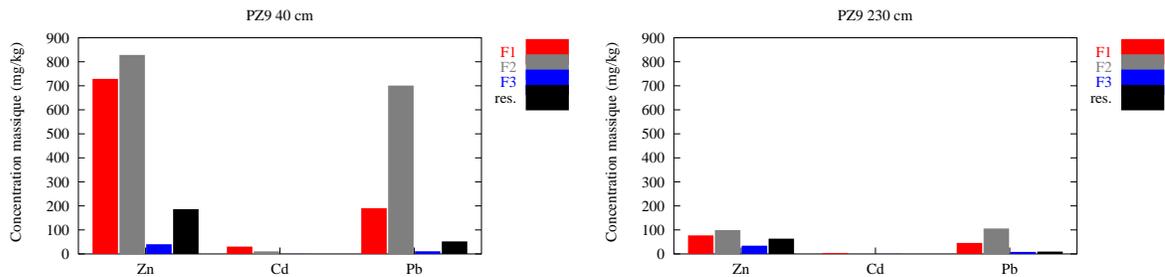


FIG. 9.21 – Profil PZ9 (40 et 230 cm) : Fractionnement des métaux entre les phases acido-soluble F1, réductible F2, oxydable F3 et résiduelle res. définies par le protocole d'extraction séquentielle du BCR.

phases réductrices s'oxydent progressivement après mise en dépôt. Cependant, les méthodes d'extractions chimiques ne renseignent pas précisément sur la nature et les caractéristiques des phases porteuses, et doivent être complétées, par exemple, par des observations en microscopie électronique. Le rôle des phases majeures vis-à-vis des éléments en solution, peut quand à lui être appréhendé par une étude des interactions eaux-sédiments et plus précisément par des calculs de spéciation sur les eaux du site. Mais cette approche ne renseignera pas sur les phases porteuses peu ou pas réactives ou présentes en faibles quantités.

9.2.2 Étude de la spéciation des eaux

L'objectif de l'étude des eaux, à l'aide du code de calcul CHESS, est d'évaluer les équilibres entre les eaux et les minéraux en fonction des conditions physico-chimiques des systèmes étudiés. Les mesures réalisées *in situ* (Eh, pH, conductivité) sont représentatives des eaux présentes dans les piézomètres. Ces paramètres peuvent légèrement différer de ceux qui seraient mesurés dans l'aquifère lui-même compte-tenu des rééquilibres susceptibles d'intervenir dans le piézomètre au contact de l'atmosphère. Une solution à cela est de mesurer ces paramètres et de prélever les eaux au sein du piézomètre après renouvellement de la colonne d'eau par pompage afin de limiter le temps de contact entre les eaux et l'atmosphère et de se rapprocher au mieux des conditions dans l'aquifère (Schmitt et Liorzou, 2002). Compte-tenu des faibles perméabilités du site, la purge des piézomètres entraîne une recharge des piézomètres trop lente pour éviter le rééquilibre des eaux avec l'atmosphère. Ainsi, ces biais ont du être pris en compte dans l'interprétation de nos données.

Dans un premier temps, l'état d'équilibre des eaux a été appréhendé en s'appuyant sur des calculs de spéciation et sur l'étude des indices de saturation. Puis, à partir d'assemblages minéralogiques équivalents définis suite aux observations, il a été tenté de reproduire la chimie des eaux prélevées sur le site.

Calcul de spéciation

Pour quatre piézomètres un prélèvement représentatif a été étudié. Pour chacun, un calcul de spéciation a été effectué afin de déterminer l'état d'équilibre de l'eau. En tenant compte du pH et du Eh, observés *in situ*, ainsi que des éléments mesurés en solution, le code de calcul détermine les indices de saturation de la solution vis-à-vis des minéraux disponibles dans la base de données de CHESS. Ce type de calcul permet de déterminer l'état d'équilibre et la distribution des espèces dissoutes dans le système.

Ces calculs peuvent se faire de deux manières, d'une part en calculant les indices de saturation sans tenir compte de la précipitation (et de la dissolution) des minéraux et d'autre part en prenant en compte la précipitation/dissolution, le modèle détermine alors quel est le meilleur assemblage possible entre phases dissoutes et les minéraux afin de tendre au mieux vers un état d'équilibre. Lorsque la précipitation intervient, les paramètres pH, Eh et la conductivité varient en conséquence.

En fonction de l'écart entre les états calculés et les données expérimentales, il est possible de discuter l'état d'équilibre probable des eaux.

Pour chaque échantillon d'eau, les résultats sont présentés dans deux tableaux, le premier concerne la phase solide tandis que le second présente les caractéristiques de la solution.

Les balances électriques ont été calculées afin de vérifier la qualité des analyses. Pour des eaux naturelles celles-ci sont acceptables pour des déséquilibres de balance ionique inférieurs à 10%. Pour l'ensemble des eaux présentées, cette condition est remplie. Pour les calculs CHESS, la balance a cependant été équilibrée en ajustant au mieux les concentrations en sulfates. Ce choix se justifie du fait des concentrations élevées en sulfates. En effet, les analyses impliquent de fortes dilutions afin de doser cet ion en chromatographie et par conséquent une incertitude notable sur la valeur réelle.

Les eaux du PZ1 (Tab. 9.3 et 9.4) sont sursaturées vis-à-vis des minéraux ferrifères ainsi que des carbonates, calcite et dolomite, et du quartz. Après précipitation de ces phases, le pH diminue car la précipitation de carbonates entraîne la libération de protons et le potentiel d'oxydo-réduction est négatif, du fait de la réduction du fer(III). Le fer est alors en équilibre avec la sidérite et 15,4 mg/L de fer sont encore en solution, ce qui est proche des valeurs de terrain. Le zinc et le cadmium en solution ne semblent pas contrôlés par la précipitation de carbonate et le plomb pourrait être en équilibre avec la cérusite. Après précipitation, les quantités de quartz et de carbonates sont telles que les teneurs en solution en calcium, carbonates et silice ne sont pas reproduites après calcul. Les teneurs en sulfates sont inférieures dans le modèle, du fait de la balance ionique qui a diminué les concentrations. Ceci irait dans le sens d'une surestimation des sulfates en solution lors du dosage. Ce déséquilibre attribué au dosage des sulfates a été mis en évidence par Schmitt et al. (2002) lors de l'étude des eaux de la friche industrielle de Mortagne-du-Nord. Ils ont proposé que le soufre présent dans l'échantillon initial n'est pas uniquement présent sous forme de sulfates mais également sous forme d'espèces instables, moins chargées et plus réduites, qui auraient été oxydées en sulfates après échantillonnage. L'espèce proposée serait le thiosulfate, $S_2O_3^{2-}$, qui est un produit de l'oxydation de la pyrite.

Au niveau du PZ1, on suspecte un équilibre entre la pyrite et la sidérite qui contrôlerait la concentration de fer en solution. Les eaux sont faiblement concentrées en sulfates, ce qui indiquerait que l'oxydation de la pyrite est modérée, vraisemblablement à cause du potentiel d'oxydo-réduction. Par ailleurs, les fortes teneurs en carbonates indiquent leur rôle dans la neutralisation de l'acidité produite au cours de l'oxydation.

Les eaux du PZ2 (Tab. 9.5 et 9.6) sont sursaturées vis-à-vis des phases contenant du fer mais également du plomb et du zinc ainsi que vis-à-vis des phases majeures, carbonates et quartz. Alors que la solution est sursaturée en calcite, elle est proche de l'équilibre pour le carbonate de plomb (cérusite) et de zinc (smithsonite). Après précipitation le pH est nettement acidifié et le potentiel d'oxydo-réduction diminue. Les concentrations en arsenic, zinc et cadmium sont correctement conservées, tandis que les concentrations en plomb et en fer sont fortement abaissées du fait de la précipitation de pyromorphite et d'hématite. Un état légèrement plus réducteur amènerait les concentrations en fer plus proches de valeurs de terrain. Quant à la concentration en plomb, elle pose la question de la précipitation de pyromorphite. Ce minéral, peu soluble, se forme dans les sols et les environnements miniers en présence de phosphates (Cotter-Howells, 1996). La sursaturation observée dans les eaux du site peut s'expliquer soit par une cinétique lente de précipitation ; soit plus probablement par une sursaturation insuffisante pour permettre la formation de pyromorphite ; ou parce que les fractions de plomb ou de phosphates en solution ne sont pas disponibles pour la précipitation : par exemple, la présence de substances organiques peut rendre le plomb moins disponible du fait de sa complexation avec la fraction organique en solution (Lang et Kaupenjohann, 2003).

Dans le secteur du PZ2, la présence de fer et d'arsenic en solution indique que les eaux sont en équilibre avec un sédiment plutôt réducteur, mais les mécanismes ne semblent pas comparables au PZ1. Ces eaux sont moins profondes ce qui expliquerait qu'elles sont plus oxydantes. En conséquence, le fer est moins mobilisé. Par ailleurs, les plus fortes concentrations en sulfates, indiqueraient que l'oxydation des sulfures serait plus importante, ce qui est en accord avec un potentiel d'oxydo-réduction plus élevé.

Eau du PZ1 prélevée le 9/02/04		Avant précipitation	Après précipitation	
Élément	Minéraux	Ind. Sat.	Ind. Sat	Quantité mmol/L
Pb	Galène		-3,30	
	Cérusite	-0,69	-0,85	
	Anglésite	-4,30	-3,53	
	Pyromorphite	-3,85	-3,00	
	PbHPO ₄	-1,10	-0,63	
Zn	Sphalérite		-4,12	
	Smithsonite	-1,17	-1,89	
	Ferrite-Zn	4,73	-4,85	
	Zn ₂ SiO ₄	-1,54	-4,32	
Fe	Pyrite		-10,31	
	Sidérite	0,58		2,3×10 ⁻³
	Hématite	8,59		6×10 ⁻³
	Goethite	3,8	-0,48	
Majeurs	Calcite	0,97		3,41
	Quartz	0,78		0,5
	Dolomite	2,33		1,48
	Gypse	-0,95	-1	

TAB. 9.3 – Indices de saturation pour les eaux prélevées le 9 février 2004 dans PZ1.

PZ1 9/02/04	Simulations CHESS Après précipitation		Données terrain
pH	6,25		6,8
Eh (V)	-0,07		0,1
fCO ₂	0,41		0,21
T°			9,9
Élément (mmol/L)	Espèce majeure	Élément dissous	Élément dissous
Pb (μmol/L)	Pb(CO ₃)aq	0,0024	0,0024
Zn (μmol/L)	Zn ²⁺	4,38	4,38
Fe	FeHCO ₃ ⁺	0,28	0,29
HCO ₃	HCO ₃ ⁻	28,15	34,68
SiO ₂ (aq)	SiO ₂ (aq)	0,10	0,61
Ca	Ca ²⁺	7,45	12,46
SO ₄	SO ₄ ²⁻	2,17	3,98
HPO ₄ (μmol/L)	H ₂ PO ₄ ⁻	0,13	0,14
balance ionique	équilibrée sur les sulfates		-3 méq/L

TAB. 9.4 – Calcul de spéciation pour les eaux prélevées le 9 février 2004 dans PZ1.

Eau du PZ2 prélevée le 9/02/04		Avant précipitation	Après précipitation	
Élément	Minéraux	Ind. Sat.	Ind. Sat	Quantité mmol/L
Pb	Galène			
	Cérusite	0,25	-0,76	
	Anglésite	-2,8	-1,86	
	Pyromorphite	5		$3,4 \times 10^{-5}$
	PbHPO ₄	0,8	-0,58	
Zn	Sphalérite			
	Smithsonite	0,35		0,03
	Ferrite-Zn	7,5	-3,36	
	Zn ₂ SiO ₄	2,6	-1,33	
Cd	CdS			
	Otavite	-0,14	-1,27	
Fe	Pyrite			
	Sidérite	-1,4	-3,32	
	Hématite	9		$5,9 \times 10^{-4}$
	Goethite	4,04	-0,48	
Majeurs	Calcite	1,05	-0,17	
	Quartz	0,21		0,062
	Dolomite	2,7		1,51
	Gypse	-0,34	-0,35	

TAB. 9.5 – Indices de saturation calculés sur les eaux prélevées le 9 février 2004 en PZ2.

PZ2 9/02/04	Simulations CHESS Après précipitation		Données terrain
pH	6,4		7,3
Eh (V)	0,05		0,15
$f\text{CO}_2$	0,12		0,03
T°			7,6
Élément mmol/L	Espèce majeure	Élément dissous	Éléments dissous
Pb ($\mu\text{mol/L}$)	Pb(CO ₃)aq	0,04	0,21
Zn	Zn ²⁺	0,08	0,11
Cd ($\mu\text{mol/L}$)	Cd ²⁺	0,17	0,17
H ₂ AsO ₄ ⁻ ($\mu\text{mol/L}$)	H ₂ AsO ₄ ⁻	19	19
Fe ($\mu\text{mol/L}$)	FeHCO ₃ ⁺	0,14	1,35
HCO ₃	HCO ₃ ⁻	10,1	13,2
SiO ₂ (aq)	SiO ₂ (aq)	0,10	0,16
Ca	Ca ²⁺	10,03	11,59
SO ₄	SO ₄ ²⁻	10,44	10,44
HPO ₄ ($\mu\text{mol/L}$)	H ₂ PO ₄ ⁻	0,22	1,4
balance ionique	équilibrée sur les sulfates		0,03 méq/L

TAB. 9.6 – Calculs de spéciation réalisés sur les eaux prélevées le 9 février 2004 en PZ2.

Les eaux du PZ6 (Tab. 9.7 et 9.8) correspondent aux eaux les plus minéralisées du site d'étude. Elles se caractérisent par de fortes teneurs en zinc, cadmium et plomb. Les calculs de spéciation réalisés sur cet échantillon montrent avant précipitation une sursaturation vis-à-vis des phases zincifères, plombifères et ferrifères. Ces eaux sont globalement à l'équilibre avec le gypse et proches de l'équilibre pour le quartz, la smithsonite (ZnCO_3) et la cérusite (PbCO_3). Après précipitation, le pH diminue mais reste dans la gamme observée sur cette zone et le potentiel d'oxydo-réduction diminue également. Après précipitation de pyromorphite, la concentration en plomb calculée par le modèle est diminuée d'un facteur 2 par rapport à celle mesurée dans les eaux. L'équilibrage de la solution entraîne la précipitation d'hématite, et la concentration en fer calculée est de fait inférieure à celle mesurée sur le terrain, cependant, elle est proche des valeurs moyennes. De plus, les valeurs de terrain sont en limite de quantification de la méthode d'analyse (ICP-AES). Le cadmium précipite sous forme d'otavite (CdCO_3) mais les concentrations en solution sont comparables à celles mesurées. Suite à la précipitation de quartz, la solution est sous-saturée vis-à-vis de la willémite, le zinc est donc maintenu en solution. On peut donc conclure que les métaux en solution sont globalement bien équilibrés vis-à-vis des phases minérales potentiellement présentes.

Le PZ6, représentatif de la zone II, présente des eaux fortement contaminés en plomb, zinc et cadmium. Dans ces eaux oxydantes, l'oxydation des sulfures est importante et les métaux en solution sont contrôlés par l'anglésite (PbSO_4) et les carbonates de zinc et de cadmium. L'ensemble des dissolutions induites par l'oxydation des sulfures conduit à la précipitation du gypse. Les eaux sont moins carbonatées que dans les eaux présentées ci-dessus, probablement à cause d'une décarbonatation progressive des sédiments, du fait de la neutralisation de l'acidité produite au cours de l'altération des sulfures.

Les eaux du PZ10 (Tab. 9.9) sont globalement à l'équilibre avec le gypse. Avant précipitation, la solution est proche de l'équilibre vis-à-vis de la cérusite, de la calcite et du quartz. Après précipitation, le pH et le potentiel d'oxydo-réduction diminuent. Dans ces conditions, la dolomie et le quartz ont précipité tandis que la solution est à l'équilibre avec la calcite. En parallèle, l'hématite a précipité mais la concentration de fer en solution reste semblable à la valeur de terrain. La solution est sursaturée en pyromorphite, après précipitation, les concentrations en plomb diminuent significativement.

Dans la zone du PZ10, les eaux sont en équilibre avec un sédiment faiblement contaminé. L'oxydation des sulfures amènerait les eaux à l'équilibre avec le gypse, tandis que le plomb serait contrôlé par la pyromorphite. Le fer est présent en solution étant donné le potentiel d'oxydo-réduction faible. Les eaux faiblement contaminées sont sous-saturées vis-à-vis des phases contenant du zinc et du cadmium dont la concentration en solution serait plutôt contrôlée par la quantité disponible dans la phase solide ou par des mécanismes de sorption.

L'ensemble des eaux sont sursaturées vis-à-vis du quartz cependant ces eaux sont sous-saturées vis-à-vis de la silice amorphe. La sursaturation en quartz est généralement due dans les eaux naturelles à la mise en équilibre des eaux avec les silicates présents dans le système. La précipitation du quartz étant contrôlée cinétiquement, il n'est pas surprenant de rencontrer des eaux sursaturées dans les milieux naturels. Par ailleurs Rimstidt (1997) a étudié la solubilité du quartz et propose une solubilité de l'ordre de 11 ppm plutôt que les 6 couramment admis.

L'état de sursaturation vis-à-vis des carbonates constatée dans les eaux peut être une conséquence d'un pH ou d'une fugacité de CO_2 incorrectes par rapport aux conditions réelles. Ainsi la figure 9.22 présente pour des concentrations en solution constantes (Ca, HCO_3), l'influence d'une diminution du pH de la solution sur l'indice de saturation de la solution vis-à-vis de la

Eau du PZ6 prélevée le 27/01/04		Avant précipitation	Après précipitation	
Élément	Minéraux	Ind. Sat.	Ind. Sat.	Quantité g/L
Pb	Galène			
	Cérusite	0,61	-0,23	
	Anglésite	0,29		$4,5 \times 10^{-3}$
	Pyromorphite	12,79		1×10^{-4}
	PbHPO ₄	2,56	-1,17	
Zn	Sphalérite			
	Smithsonite	-0,35	-1,2	
	Ferrite-Zn	7,9	-2,69	
	Zn ₂ SiO ₄	2,6	-0,52	
Cd	CdS			
	Otavite			0,13
	CdSiO ₃	-1,7	-3,21	
Fe	Pyrite			
	Sidérite	-4,5	-5,3	
	Hématite	9,5		$7,2 \times 10^{-5}$
	Goethite	4,3	-0,48	
Majeurs	Calcite	-1,41	-2,25	
	Quartz	0,41		0,15
	Dolomite	-2,92	-4,6	
	Gypse	-0,057	-0,057	

TAB. 9.7 – Indice de saturation calculés pour les eaux prélevées le 27 janvier 2004 en PZ6.

PZ6 27/01/04	Simulations CHESS Après précipitation		Données terrain
pH	5,82		6,36
Eh (V)	0,18		0,37
$f\text{CO}_2$	0,014		0,008
T°			7,5
Élément mmol/L	Espèce majeure	Élément dissous	Élément dissous
Pb ($\mu\text{mol/L}$)	Pb ²⁺	4,85	10
Zn	Zn ²⁺	7,51	7,51
Cd	Cd ²⁺	0,97	1,11
Fe ($\mu\text{mol/L}$)	Fe ²⁺	0,11	0,25
HCO ₃	CO ₂ (aq)	0,52	0,66
SiO ₂ (aq)	SiO ₂ (aq)	0,10	0,25
Ca	Ca ²⁺	13,63	13,63
SO ₄	SO ₄ ²⁻	23,41	23,41
HPO ₄ ($\mu\text{mol/L}$)	H ₂ PO ₄ ⁻	$6,5 \times 10^{-4}$	0,3
balance ionique	équilibrée sur les sulfates		3,9 méq/L

TAB. 9.8 – Calculs de spéciation réalisés sur les eaux prélevées le 27 janvier 2004 en PZ6.

Eau du PZ10 prélevée le 24/02/04		Avant précipitation	Après précipitation	
Élément	Minéraux	Ind. Sat.	Ind. Sat.	Quantité mmol/L
Pb	Galène			
	Cérusite	0,15	-1,02	
	Anglésite	-1,9	-2,5	
	Pyromorphite	4,9		$3,9 \times 10^{-5}$
	PbHPO ₄	-4,2	-4,2	
Zn	Sphalérite			
	Smithsonite	-1	-1,6	
	Ferrite-Zn	2	-4,1	
	Zn ₂ SiO ₄	-0,8	-2,8	
Cd	CdS			
	Otavite	-0,39	-0,93	
Fe	Pyrite			
	Sidérite	-2,54	-3,01	
	Hématite	5,38		$4,1 \times 10^7$
	Goethite	2,21	-0,48	
Majeurs	Calcite	0,39	-0,18	
	Quartz	0,47		0,19
	Dolomite	1,2		0,7
	Gypse	-0,02	-0,02	

TAB. 9.9 – Indices de saturation calculés pour les eaux prélevées le 24 février 2004 en PZ10.

PZ9 24/02/04	Simulations CHESSE Après précipitation		Données terrain
pH	6,32		6,69
Eh (V)	0,07		0,17
$f\text{CO}_2$	0,12		0,08
T°			10,3
Élément (mmol/L)	Espèce majeure	Élément dissous	Élément dissous
Pb ($\mu\text{mol/L}$)	Pb ²⁺	0,027	0,22
Zn	Zn ²⁺	0,029	0,029
Cd ($\mu\text{mol/L}$)	Cd ²⁺	0,61	0,61
Fe ($\mu\text{mol/L}$)	FeHCO ₃ ⁺	0,44	0,44
HCO ₃	HCO ₃ ⁻	9,7	11,12
SiO ₂ (aq)	SiO ₂ (aq)	0,1	0,29
Ca	Ca ²⁺	17,0	17,8
SO ₄	SO ₄ ²⁻	18,16	18,16
HPO ₄ ($\mu\text{mol/L}$)	H ₂ PO ₄ ⁻	0,53	0,61
balance ionique	équilibrée sur les sulfates		9 méq/L

TAB. 9.10 – Calculs de spéciation réalisés sur les eaux prélevées le 24 février 2004 en PZ10.

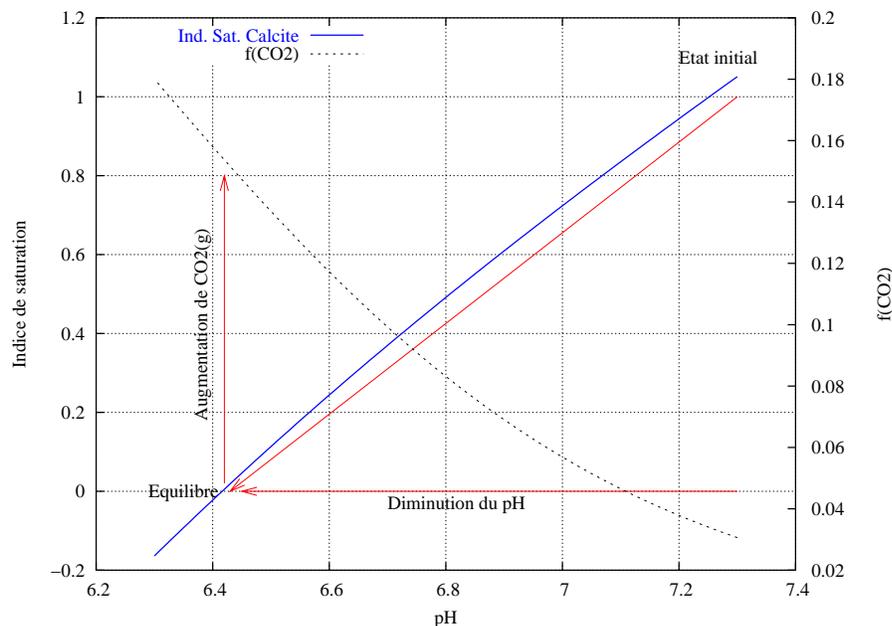


FIG. 9.22 – Évolution de l'indice de saturation de la calcite dans un échantillon du PZ2 en fonction du pH, l'évolution de la fugacité du CO_2 est également reportée.

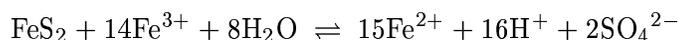
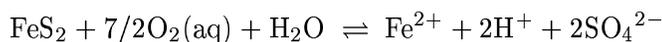
calcite et la fugacité de CO_2 . Pour amener la solution, à l'équilibre, le pH doit être diminué de 0,9 unité tandis que la fugacité du CO_2 tend vers 0,15 ce qui est une valeur élevée dans un sol. Dans les sols, le CO_2 , atteint généralement des valeurs comprises entre 2 et 5%. Les valeurs déterminées par le calcul pour atteindre l'équilibre avec la calcite sont d'environ 15%. Les carbonates sont mis en solution en grande quantité du fait de l'oxydation des sulfures qui acidifie le milieu et entraîne la dissolution des carbonates. Compte tenu de la structure du dépôt et du mauvais drainage des matériaux, le rééquilibrage de la fugacité de CO_2 avec l'atmosphère pourrait être limitée, notamment dans le cas des piézomètres PZ1 et PZ2. Ces derniers présentent des sédiments très visqueux et peu perméables, ce qui limiterait vraisemblablement les échanges gazeux. Le PZ2 présente une fugacité plus faible que celle du PZ1, probablement car la nappe est moins profonde. Le piézomètre 10 présente un matériel plus perméable que les précédents, mais il est plus profond, ce qui limiterait également les échanges. Quant au piézomètre PZ6, il présente une fugacité plus basse, probablement car le massif est fissuré permettant un bon rééquilibrage. Par ailleurs, cette zone est moins carbonatée.

9.3 Synthèse sur les comportements géochimiques au sein du dépôt

Le suivi hydrogéologique et hydrochimique des eaux du site ainsi que l'étude des sédiments et de la spéciation des eaux a permis de distinguer différents fonctionnements hydrogéochimiques. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a souligné la présence de trois zones ayant des caractéristiques propres (Fig. 9.2, page 169).

Tous les matériaux mis en dépôt ont une caractéristique commune, la présence de sulfures. A l'échelle du site, les principales réactions susceptibles d'intervenir dans les sédiments sont donc des réactions d'oxydation. L'oxydation de la pyrite est un mécanisme complexe et largement étudié. C'est un minéral très stable en milieu réducteur qui est dissous par les eaux naturelles

oxydantes. Deux réactions principales sont envisageables, une oxydation directe par l'oxygène dissous ou une oxydation par l'intermédiaire du fer ferrique.



Ces réactions sont très productives en terme d'acidité. Dans les milieux naturels, le pH est généralement tamponné par la dissolution de calcite et de silicates (Eq. 7.5 et 7.6, page 124).

Il n'est pas surprenant que des matériaux ayant une texture et une composition propre aient un fonctionnement hydrogéologique et géochimique caractéristique. Ainsi, des matériaux peu perméables saturés présenteront une nappe peu ou mal drainée. Par ailleurs, le fonctionnement hydrogéologique a des conséquences à long terme sur l'évolution des matériaux mis en dépôt. Par exemple, une nappe bien drainée favorisera l'aération et l'oxydation des sulfures.

La zone I est caractérisée par des sédiments fortement contaminés en métaux et en hydrocarbures. Ces sédiments présentent une texture plutôt visqueuse, probablement liée à la présence d'hydrocarbures, ce qui limiterait la perméabilité. Ainsi, cette zone mal drainée présente un matériel encore très réducteur même après 30 ans de dépôt. Cette zone semble plutôt comporter un ensemble de lentilles d'eau, plutôt qu'une nappe homogène. Globalement, les eaux sont réductrices, concentrées en fer et en arsenic et tamponnées par les carbonates. En PZ1, le fer en solution serait contrôlé par la sidérite (FeCO_3). En PZ2, les eaux moins profondes qu'en PZ1, sont légèrement plus oxydantes et l'oxydation des sulfures semble plus marquée. Ainsi, les concentrations en sulfates sont plus importantes et proches de l'équilibre avec le gypse et celles en fer plus faibles car probablement contrôlées par les oxyhydroxydes. Les eaux du PZ2 se distinguent plus particulièrement car elles sont enrichies en arsenic qui y est plus mobile que pour tous les autres piézomètres du site.

Les calculs réalisés avec CHESS, présentés figure 9.23, ont consisté à simuler l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction entre -200 et 100 mV sur un assemblage de sulfures (FeS_2 , ZnS , PbS et CdS) en présence de calcite. Les résultats permettent d'illustrer les teneurs en métaux dans les eaux en fonction du domaine de Eh, et de l'équilibre thermodynamique avec les minéraux. La démarche a été appliquée aux eaux du PZ1. Ainsi, la figure illustre que pour la gamme de Eh, comprise entre -120 et -100 mV, le fer en solution est contrôlé par la sidérite (FeCO_3), dans ce contexte la concentration de fer en solution est de l'ordre de 0,34 mmol/L (19 mg/L), c'est-à-dire comparable aux valeurs mesurées en PZ1. Pour un potentiel d'oxydo-réduction compris entre -110 et -100 mV, l'oxydation de la sphalérite commence à libérer du zinc ($< 10 \mu\text{mol/L}$) en solution les teneurs en solution sont alors comparables aux valeurs mesurées en PZ1, puis la solution s'équilibre avec la smithsonite (ZnCO_3). Quant à la galène (PbS), le plomb libéré en solution est à l'état de trace à -100 mV. Pour le cadmium, le potentiel d'oxydo-réduction du domaine des eaux de PZ1 n'est pas assez élevé pour déstabiliser le sulfure de cadmium, ainsi conformément aux observations il n'y a pas de cadmium en solution. Dans ce contexte les teneurs en sulfates sont insuffisantes pour atteindre l'équilibre avec le gypse. La calcite en excès contrôle le système. Les teneurs en ions hydrogénocarbonates en solution sont élevées (14 mmol/L), du fait de la $f\text{CO}_2$, et du même ordre de grandeur que celles mesurées sur le terrain.

La zone II est composée de sédiments très contaminés mais plus perméables. Ainsi, on observe la présence d'une nappe dont le niveau piézométrique varie régulièrement permettant ainsi le lessivage et l'aération réguliers des matériaux. Ces mécanismes permettent une oxydation des sulfures dont les produits se concentrent en solution. En conséquence, les eaux sont à l'équilibre

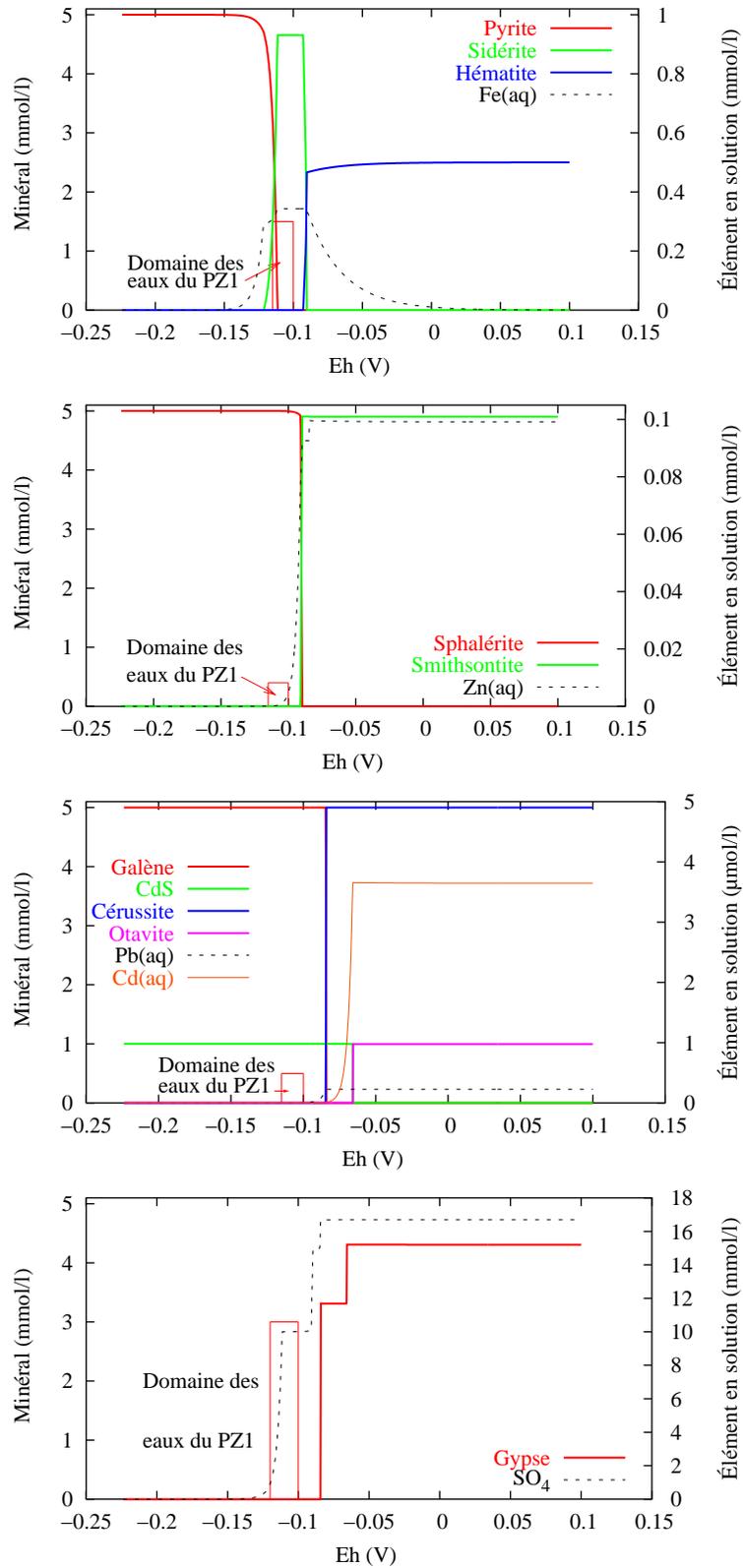


FIG. 9.23 – Évolution des métaux (Pb, Fe, Zn et Cd) en solution et des phases porteuses en fonction du potentiel d'oxydo-réduction (système géochimique : PbS, FeS₂, ZnS et CdS : 5 mmol/L ; CaCO₃ : 30 mmol/L ; pCO₂ : 0,2 ; pH : 6,3).

avec le gypse et les concentrations en métaux (zinc, cadmium et plomb) sont contrôlées par les indices de saturation des carbonates de zinc et de cadmium et du sulfate de plomb. Le fer en solution est contrôlé par les oxy-hydroxydes. Par ailleurs, les eaux sont légèrement acides. Du fait de l'intense oxydation des sulfures, les carbonates se sont progressivement dissous pour tamponner le pH. A long terme, le sédiment s'est décarbonaté perdant peu à peu son pouvoir tampon. Ce processus d'épuisement a été souligné dans des sédiments de curage par Calmano et al. (1993). Au cours du suivi, on note qu'à chaque remontée de la nappe, les produits de l'oxydation présents dans la zone non-saturée et notamment le gypse seraient remis en solution. Tandis que lorsque la nappe s'abaisse, la désaturation des sédiments favorise l'oxydation des sulfures. Ainsi, le pH diminue entraînant une augmentation des carbonates et de la silice en solution suite à leur dissolution pour neutraliser l'acidité produite.

Des simulations de l'oxydation des sulfures ont été réalisées selon le même schéma que pour la zone I. Afin de se rapprocher des conditions de la zone II, le système est moins riche en calcite, de fait les métaux en solution ne sont plus contrôlés par les carbonates (PbCO_3 , ZnCO_3 et CdCO_3). Les eaux plus oxydantes, se trouvent dans une gamme de Eh supérieure à 150 mV, pour laquelle tous les sulfures sont oxydés (Fig. 9.24). Le fer est essentiellement présent sous forme de fer(III), avec du fer(II) en solution à l'état de trace ($0,4 \mu\text{mol/L}$). Le plomb en solution ($\sim 0,65 \mu\text{mol/L}$) est contrôlé par l'anglésite (PbSO_4) tandis que le zinc et le cadmium sont contrôlés par les carbonates. Cependant, compte-tenu des faibles concentrations en carbonates ($0,46 \text{ mmol/L}$), le zinc et le cadmium peuvent atteindre des concentrations très élevées en solution, respectivement 8 mmol/L (520 mg/L) et $0,65 \text{ mmol/L}$ (73 mg/L). La solution est alors à l'équilibre avec l'otavite et l'indice de saturation de la smithsonite (ZnCO_3) est proche de l'équilibre (-0,3) à pH 5,8 et à l'équilibre à pH 6 d'après les constantes de la base de données utilisée. La solution est également à l'équilibre avec le gypse pour lequel l'indice de saturation est de -0,06 et les concentrations en sulfates comparables à celles mesurées sur le terrain. Ainsi dans la zone II, le caractère oxydant et déficitaire en carbonates permet de comprendre les fortes teneurs en métaux observées dans les eaux cette zone.

La zone III se distingue des zones précédentes. Dans cette zone, la présence d'une nappe perchée est observée uniquement en période de hautes eaux. Des sédiments très contaminés sont observés en surface, uniquement dans les premiers centimètres. Les eaux sont légèrement contaminées et leur contamination proviendrait des couches de surface. En s'infiltrant, les eaux mobilisent les métaux vers le bas où ils sont progressivement fixés par le matériel sous-jacent. La rétention peut se faire par adsorption, associés à des oxydes et des argiles, ou par précipitation sous forme de carbonates voire de pyromorphite dans le cas du plomb. Ainsi, avec la profondeur, les teneurs en métaux diminuent rapidement et la nappe présente une contamination relativement faible.

Ces eaux sont plutôt oxydantes et carbonatées, les métaux en solution seraient donc contrôlés par le système des carbonates lui-même très sensible au pH et à la pCO_2 . Cependant, les calculs de spéciation ont montré que les eaux sont sous-saturées vis-à-vis des carbonates de zinc et de cadmium. Ainsi, leurs teneurs en solution pourraient être abaissées du fait de mécanismes de rétention.

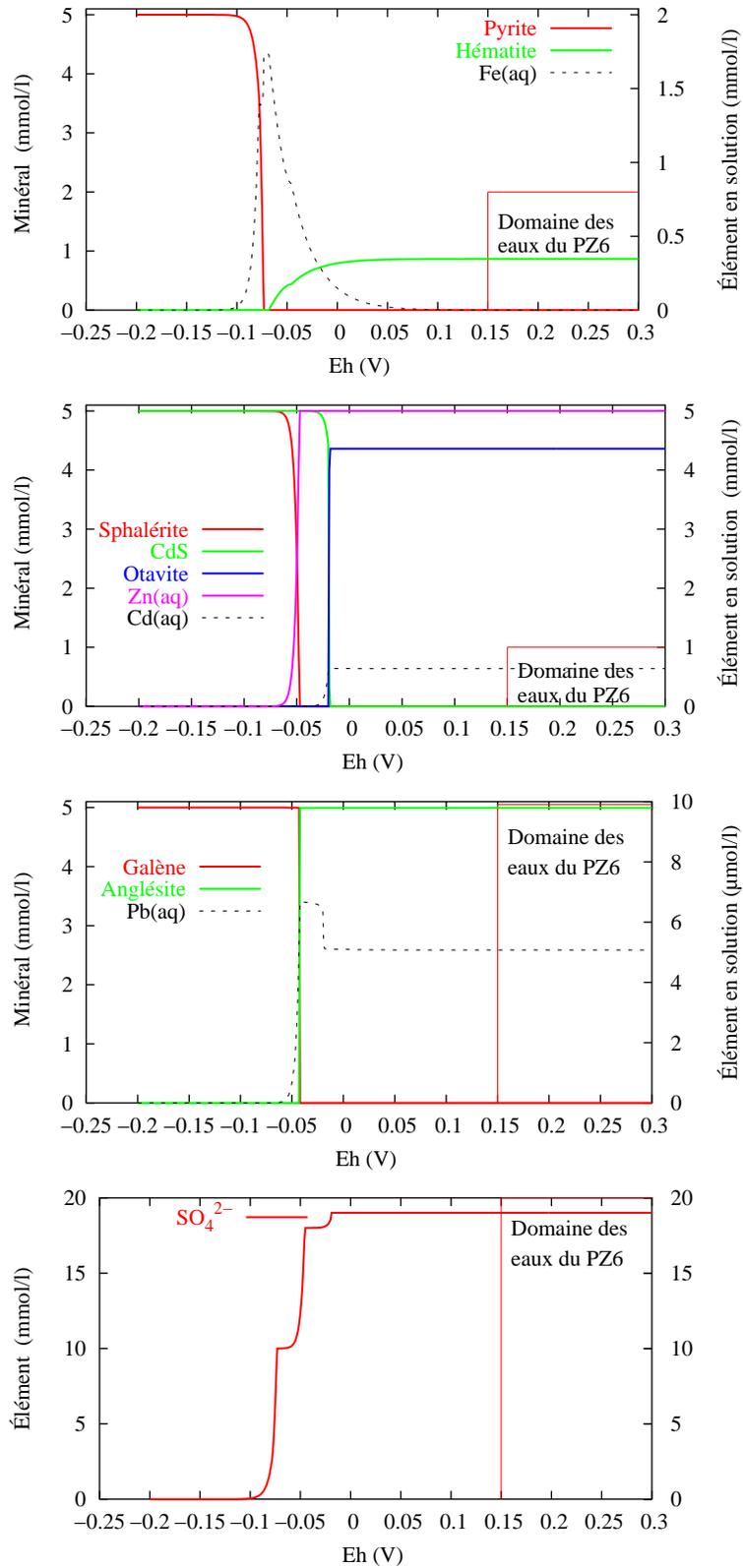


FIG. 9.24 – Évolution des métaux (Pb, Fe, Zn et Cd) en solution et des phases porteuses en fonction du potentiel d'oxydo-réduction (système géochimique : PbS, FeS₂, ZnS et CdS : 5 mmol/L ; CaCO₃ : 15 mmol/L ; pCO₂ : 0,01 ; HPO₄ (0,9 μmol/L) ; pH : 5,8).

10 Étude de la mobilité des contaminants

La caractérisation du dépôt a mis en évidence la présence de nappes perchées au sein des sédiments contaminés. Selon la nature des sédiments, les mécanismes hydrogéochimiques, qui contrôlent les éléments en solution, peuvent conduire à une forte contamination des eaux de surface en plomb, zinc et cadmium. Ces eaux ont la possibilité de s'infiltrer vers les couches sous-jacentes et d'atteindre l'aquifère de la Craie (Fig. 8.24).

Afin d'évaluer la dissémination des métaux en solution vers les matériaux profonds, des essais de sorption ont été réalisés. En parallèle, un réseau de surveillance de la nappe de la Craie a été mis en place autour et sur le site. Ceci afin d'assurer le suivi de la piézométrie et de la qualité des eaux au voisinage du site de dépôt.

10.1 Rôle du matériel sous-jacent au dépôt contaminé

Le potentiel de rétention des couches situées sous le dépôt vis-à-vis des métaux en solution a été évalué à l'aide d'essais de sorption. Ces essais ont consisté à mettre en contact un matériel non contaminé, prélevé sous le site de dépôt, avec des solutions contenant différentes quantités de plomb, zinc et cadmium, ces métaux ayant été choisis d'après les pollutions observées au sein du dépôt.

10.1.1 Caractérisation des alluvions

Au cours des forages réalisés sur le site, il a été possible de distinguer les sédiments mis en dépôt de type remblais, des alluvions quaternaires (page 164).

Afin de s'affranchir de toute contamination, le matériel utilisé pour les essais de sorption a été prélevé à 700 cm de profondeur sous la surface du site. Ce matériel a été observé en microscopie optique (Fig 10.1). Il est composé de grains fins de taille homogène. Les grains sont, essentiellement, des quartz anguleux à émoussés, de la glauconie et quelques biotites. Ce matériel s'apparenterait aux alluvions quaternaires de la Deûle.

L'analyse par diffraction des rayons X, révèle la présence de quartz à plus de 85% et d'argiles (15%), essentiellement des smectites et un peu d'illites. Les alluvions contiennent également

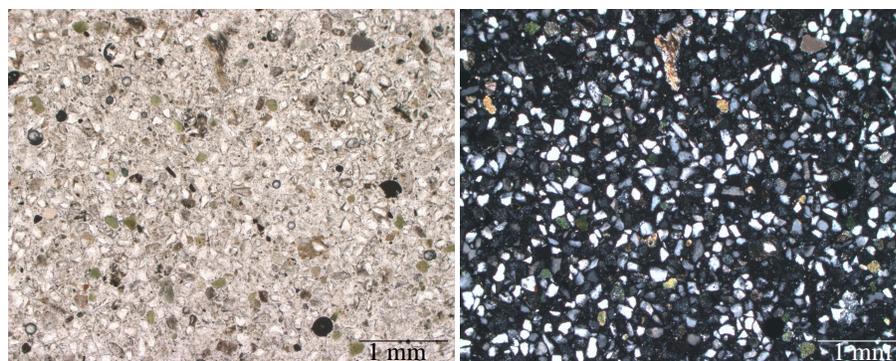


FIG. 10.1 – Observations du matériel profond en microscopie optique (X2,5) en lumière naturelle (à gauche) et polarisée (à droite).

	mg/kg	VDSS		mg/kg
As	11 ± 1	19	Fe	26176 ± 2680
Zn	91 ± 4	4500	Na	659 ± 8
Cd	9,4 ± 0,5	10	Al	13895 ± 390
Pb	28 ± 1	200	Ca	6592 ± 73
Cu	7,8 ± 0,2	95	Mg	4171 ± 150
Ni	26 ± 2	70	Ti	1075 ± 34
Mn	48,6 ± 0,5		K	5553 ± 123

TAB. 10.1 – Concentrations massiques des éléments dans le matériel profond (*Aqua regia*) et Valeurs de Source Sol (VDSS) en mg/kg.

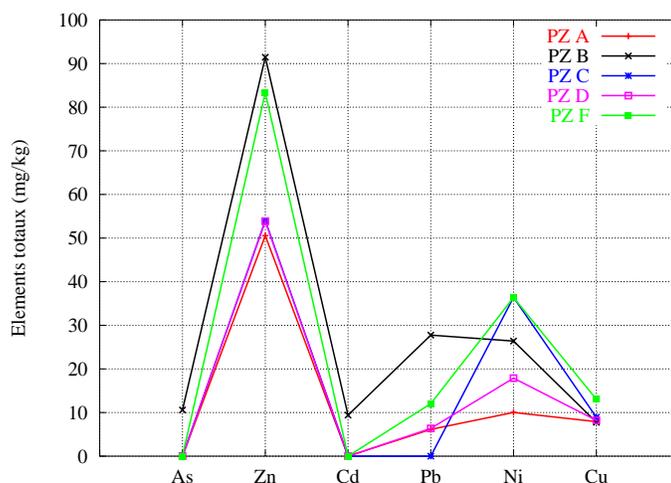


FIG. 10.2 – Teneurs en éléments traces dans les alluvions quaternaires prélevées au cours des forages des piézomètres de la Craie (profondeur en m) : PZA (4 m) ; PZB (7 m) ; PZC (4,5 m) ; PZD (3 m) et PZF (4 m).

de la calcite et des traces de feldspath-K et de pyrite. Le carbone inorganique total est égal à 0,18%. Ce matériel a un pH d'environ 8 et contient environ 0,3 % de carbone total.

Les teneurs en éléments totaux analysées sur ce matériel (Tab. 10.1) montrent qu'il contient une faible quantité d'éléments traces. Les teneurs en métaux et en arsenic sont, en effet, inférieures aux Valeurs de Source Sol (VDSS) qui permettent de définir la source de pollution constituée par un sol (BRGM, 2000). La figure 10.2 montre que les valeurs mesurées sur le matériel observé (PZB à 7 m) sont cohérentes avec les valeurs obtenues pour les autres piézomètres, situés à l'extérieur du site, qui donnent une idée du fond géochimique local.

10.1.2 Essais de sorption

Protocole expérimental

Le protocole employé pour la caractérisation de l'adsorption a été adapté à partir de la bibliographie (USEPA, 1999). Dans ce protocole l'adsorption a été appréhendée simultanément pour les trois métaux afin de se placer dans les conditions de terrain plutôt que de réaliser une

	pH	Cond. (mS/cm)	COD	Cl	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na	K	Mg	Ca
Lixiviat	7,3	1,4	7,3	16,4	740	0	15	22	15	407

TAB. 10.2 – Propriétés du surnageant utilisé pour les solutions métalliques (concentrations en mg/L).

	Solution 0	Solution +	Solution ++
Zn (mg/L)	0,04	3	30
Cd (mg/L)	0,03	0,5	5
Pb (mg/L)	0	0,05	0,1

TAB. 10.3 – Teneurs des solutions métalliques utilisées au cours des essais de sorption.

série d'essais pour chaque élément. Cet essai prendra donc en compte les effets de compétition entre les éléments. Une seconde particularité de cet essai est que la solution métallique a été préparée à partir d'une solution équilibrée 24 heures avec le matériel plutôt qu'avec de l'eau déminéralisée. Ceci a été envisagé afin d'éviter toute perturbation du matériel suite à sa mise en contact avec une eau non équilibrée. Ceci pour prévenir tout relargage de métaux suite à la déstabilisation du matériel car celui-ci est légèrement contaminé. Comme dans le cas des essais de lixiviation, le rapport liquide/solide a été fixé à 10.

Dans un premier temps une solution à l'équilibre a été préparée en mettant en contact 190 g de sédiment avec 1900 mL d'eau déminéralisée pendant 24 heures dans un flacon en polypropylène (2 L), sous agitation par retournement (30 tr/min). La solution a ensuite été centrifugée (20 min à 3000 *g*) et le surnageant prélevé. Le tableau 10.2 présente les propriétés du surnageant ainsi obtenu. Il a été séparé en trois aliquotes, destinées à la préparation de la solution témoin et des solutions métalliques faiblement et moyennement concentrées (Tab. 10.3). Les solutions métalliques ont été préparées à partir de Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ et Pb(NO₃)₂. Les métaux présents dans la solution témoin (solution 0) sont issus de la désorption de métaux déjà présents dans le matériel étudié.

Les essais de sorption ont consisté à mettre 10 g de sédiment en contact avec 100 mL de solution métallique, dans des flacons en polypropylène de 250 mL. Les flacons sont ensuite agités par retournement (30 tr/min) pendant 24 heures. Chacun des essais a été réalisé en triplicats. Après 24 heures, les solutions sont centrifugées (10 min à 3000 *g*) puis le surnageant est filtré (filtre PVDF à 0,45 μm), conditionné et stocké à 4 °C avant analyse.

Les bilans sont établis en négligeant les phénomènes de sorption sur le matériel (filtre, flacon). Ils sont pris en compte lors de l'analyse des concentrations initiales.

Résultats

Les résultats, illustrés par la figure 10.3, mettent clairement en évidence le pouvoir de rétention du sédiment étudié. En effet, si l'on s'intéresse à la solution la plus concentrée, on constate que près de 70% du zinc et 60% du cadmium présents initialement sont retenus par le sédiment. Dans le cas du plomb, c'est près de 100% du plomb en solution qui est immobilisé. Globalement, le pH des solutions n'a pas varié au cours de l'essai.

Compte-tenu de leurs propriétés, les sédiments, notamment grâce à la présence d'argiles et d'oxydes de fer et d'aluminium ont des propriétés de rétention très fortes et les métaux sont très facilement immobilisés. Ces résultats ne sont donc pas surprenants.

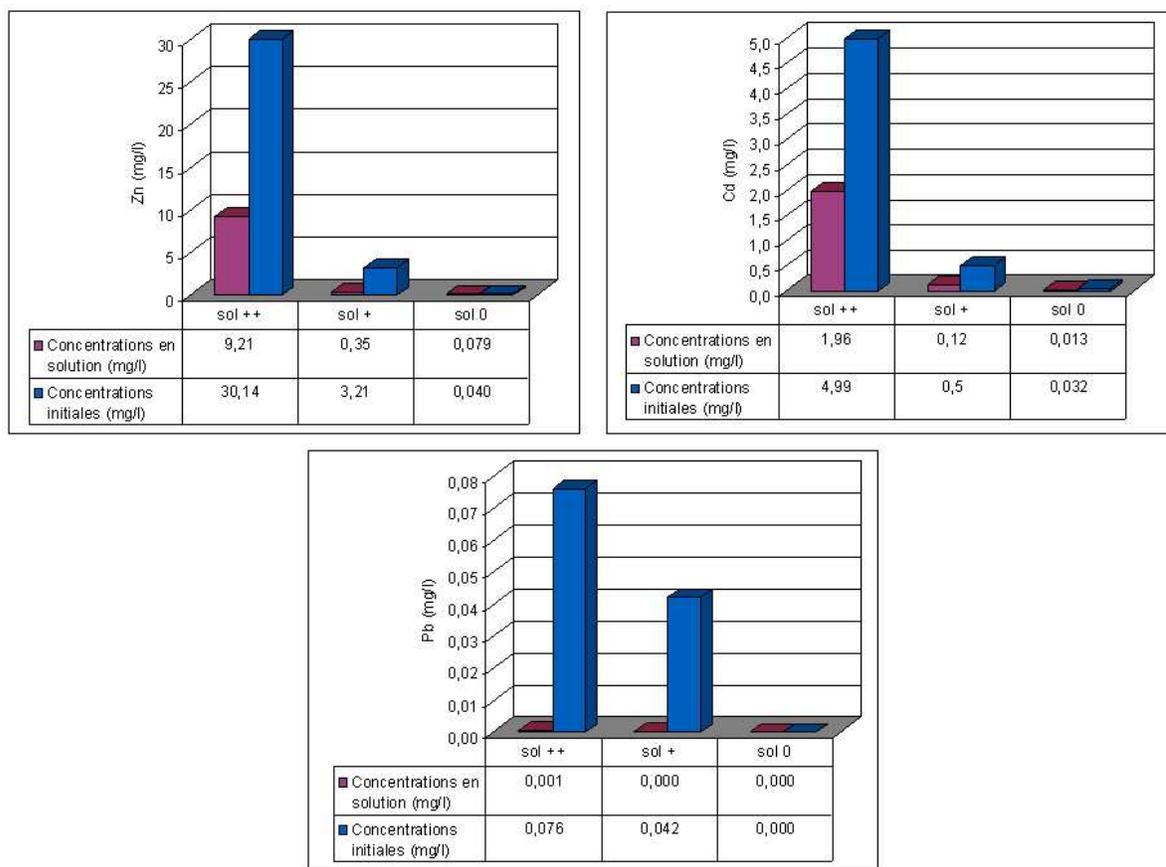


FIG. 10.3 – Concentrations en solution pour le zinc, le cadmium et le plomb sur le matériel profond au cours de l'essai de sorption (concentrations initiales et en solution après 24 heures).

Détermination du coefficient de partage

En faisant l'hypothèse que la réaction de sorption est indépendante de la concentration en solution et qu'elle est réversible, on peut définir un coefficient de partage ou K_d pour le matériel étudié et pour ces conditions expérimentales (pH, T° , L/S). Le K_d correspond à la mesure de la sorption mais il ne permet pas de distinguer les mécanismes de rétention. Par ailleurs, dans les sols il est courant que l'adsorption ne suive pas une relation linéaire comme requis dans la définition du K_d . Le K_d est équivalent au ratio entre la quantité d'adsorbat absorbé par gramme de solide, A_i et la quantité d'adsorbat en solution à l'équilibre, C_i :

$$K_d = \frac{A_i}{C_i} \quad (10.1)$$

avec :

- A_i , la concentration adsorbée (mol/g ou $\mu\text{g/g}$),
- C_i , la concentration en solution (mol/mL ou $\mu\text{g/mL}$).

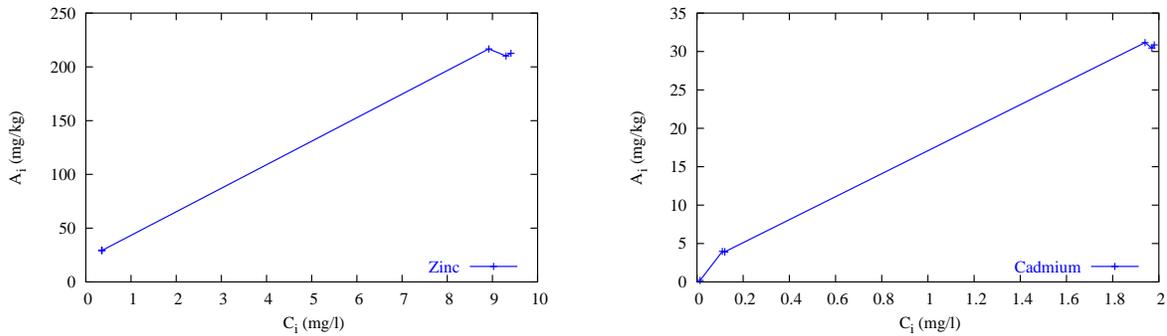


FIG. 10.4 – Données d’adsorption pour le zinc et le cadmium sur le matériel profond.

Au cours des essais d’adsorption en batch, il est possible de déterminer la quantité sorbée sur la phase solide, A_i , de la manière suivante :

$$A_i = \frac{V(C_0 - C_i)}{M_{sed}}$$

avec :

- V , le volume de solution,
- C_0 et C_i , les concentrations de l’élément en solution initiale et finale,
- M_{sed} , la quantité de matériel mise en suspension.

Pour les concentrations testées, la quantité de métal fixée en fonction de la quantité de métal en solution a été tracée pour le zinc et le cadmium (Fig. 10.4). Malgré le nombre de données insuffisant pour déterminer les isothermes d’adsorption et proposer un modèle d’ajustement (linéaire, isotherme de Langmuir ou de Freundlich), on a fait l’hypothèse que l’isotherme est linéaire. On a ainsi déterminé le K_d à partir de la pente de la droite pour le zinc et le cadmium. Pour le plomb, le K_d a été estimé à partir de la relation suivante, déterminée à partir de l’équation 10.1, soit :

$$K_d = \frac{V(C_0 - C_i)}{M_{sed}C_i}$$

Le plomb en solution à la fin de l’essai est en limite de quantification, il est donc probable que le K_d soit légèrement sous-estimé.

Les K_d ainsi calculés pour les trois métaux sont les suivants :

	Zn	Cd	Pb
K_d	23	15	7800

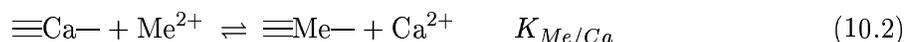
Échange ionique

L’utilisation du K_d dans la modélisation du transport des solutés est limitée. Cette approche ne prend pas en compte l’évolution de la solution au cours du transport et notamment la compétition entre les métaux et les cations majeurs sur les sites d’adsorption. Afin de prendre en compte cette compétition, notamment avec le calcium, dans les essais en laboratoire, le modèle d’échange ionique a été pris en compte dans la modélisation. Cette approche permet de modéliser de façon satisfaisante le comportement du zinc et du cadmium dans un sédiment contaminé. Il est possible d’appliquer ce même mécanisme pour la contamination des alluvions,

Solution	pH	Cond (mS/cm)	Ca (mmol/L)	Zn (mmol/L)	Cd ($\mu\text{mol/L}$)	Pb ($\mu\text{mol/L}$)
initiale	7,4	1,38	9,58	0,46	44,4	0,36
finale	7,1	2,6	19	0,14	17,55	<LQ

TAB. 10.4 – Propriétés de la solution en début et en fin d'essai : cas de la mise en contact avec la Solution++.

en considérant que l'ensemble des sites d'échanges, essentiellement disponible sur les argiles (smectites), sont initialement saturés par du calcium. Ainsi, la rétention du zinc, du cadmium et du plomb se fait sur ces sites par adsorption compétitive avec le calcium selon la réaction suivante :



Il est possible de déterminer les constantes d'échange à partir du K_d à partir de relations suivantes :

$$K_{\text{Me/Ca}} = \frac{\equiv\text{Me}-\text{Ca}^{2+}}{\equiv\text{Ca}-\text{Me}^{2+}} \quad K_d = \frac{\equiv\text{Me}-}{\text{Me}^{2+}}$$

On peut écrire :

$$K_{\text{Me/Ca}} = K_d \frac{\text{Ca}^{2+}}{\equiv\text{Ca}-}$$

En considérant que tous les sites de surface sont saturés par le calcium, la quantité de sites, S_{tot} , est égale à $2 \equiv\text{Ca}-$ alors :

$$K_{\text{Me/Ca}} = K_d \frac{2\text{Ca}^{2+}}{S_{\text{tot}}}$$

Les concentrations en éléments totaux ont été mesurées en fin d'essai (Tab. 10.4) et les espèces aqueuses ont été calculées avec CHESS. La quantité de sites totale peut être estimée à partir des propriétés moyennes des argiles. Le matériel étudié contient environ 15% d'argiles minéralogiques composées presque totalement de smectites. Pour 1,5 g/L de smectites en solution avec une densité de site de $100 \text{ cmol}^+/\text{kg}$ on peut estimer S_{tot} .

Les constantes d'échanges ainsi déterminées sont les suivantes :

	Zn	Cd	Pb
log K	1,4	1,5	3,8

TAB. 10.5 – Constantes de sélectivités.

Ces valeurs sont plus élevées que celles déterminées au cours de la modélisation des essais de lixiviation. Cependant le matériel est différent et le nombre de sites de surface défini est plus important.

10.2 Étude de la nappe de la Craie sous-jacente au dépôt

Dans le cadre de cette étude, un réseau de surveillance piézométrique a été installé autour du site de dépôt (8.3.2) en vue d'évaluer l'impact du dépôt sur la nappe de la Craie. Ce chapitre présente le suivi quantitatif et qualitatif des eaux de la nappe.

10.2.1 Hydrogéologie

Le site se trouve en limite de captivité de l'aquifère Sénonien. En effet, la nappe est libre au niveau du PZA et la formation de la craie plonge sous les argiles de Louvil au niveau du PZD, avec une zone de transition en PZC, PZB et PZF, pour laquelle la nappe est apparue légèrement captive sous des niveaux argileux, probablement des niveaux landéniens remaniés en PZF (Tab. 10.2.1).

L'observation des échantillons, au cours des forages, a révélé que la craie est effectivement altérée dans sa partie libre, au moins sur 4 m en PZA. En PZB et PZC, on rencontre encore plus de 2 m de craie altérée tandis qu'en zone captive, elle est légèrement altérée uniquement dans le premier mètre.

Piézométrie

La figure 10.5 présente la carte piézométrique relevée au cours de la campagne d'octobre 2003. Cette carte permet d'observer deux faits intéressants. On constate que le sens d'écoulement de la nappe de la Craie est inverse au sens d'écoulement régional.

L'écoulement régional de la nappe se fait vers le Nord-Est. Le gradient mesuré au niveau de Noyelles-Godault, à l'ouest du site est d'environ 10^{-3} . Localement, les relevés piézométriques indiquent une inversion du sens de l'écoulement de la nappe avec des gradients plus faibles (10^{-4}). Cette inversion serait due au fait que la piézométrie est localement influencée par le pompage des eaux de la craie pour l'alimentation en eau potable à la station de Flers-en-Escrebieux ($28\ 000\ \text{m}^3/\text{j}$), située légèrement en amont du domaine d'étude (Fig. 10.6).

Au cours de l'installation des piézomètres, il a été possible de définir les aquifères traversés par les forages. Pour le PZA, seule la nappe de la Craie, en régime libre, a été rencontrée. Les piézomètres C et F, situés en bordure de canal et pour lesquels la nappe est légèrement captive n'ont pas révélé de nappe alluviale. Par contre, pour le PZD, la nappe captive est surmontée par une nappe au niveau des sables d'Ostricourt, cependant celle-ci se situe au nord-est du canal et n'est pas en contact avec le site de dépôt.

Par ailleurs, au cours de la campagne de caractérisation du site, menée en février 2003 (période de hautes eaux), les terrains en bordure du canal ont été explorés. Les deux premiers mètres de

	PZA	PZB	PZC	PZD	PZF
Côte du sol (m NGF)	20,41	25,71	21,68	21,88	22,44
Piézométrie moyenne (m NGF)	17,33	17,40	17,39	17,46	17,42
Toit de la craie (m NGF)	17,41	16,71	16,98	13,88	15,74

TAB. 10.6 – Caractéristiques des piézomètres du réseau de surveillance de la nappe de la Craie.

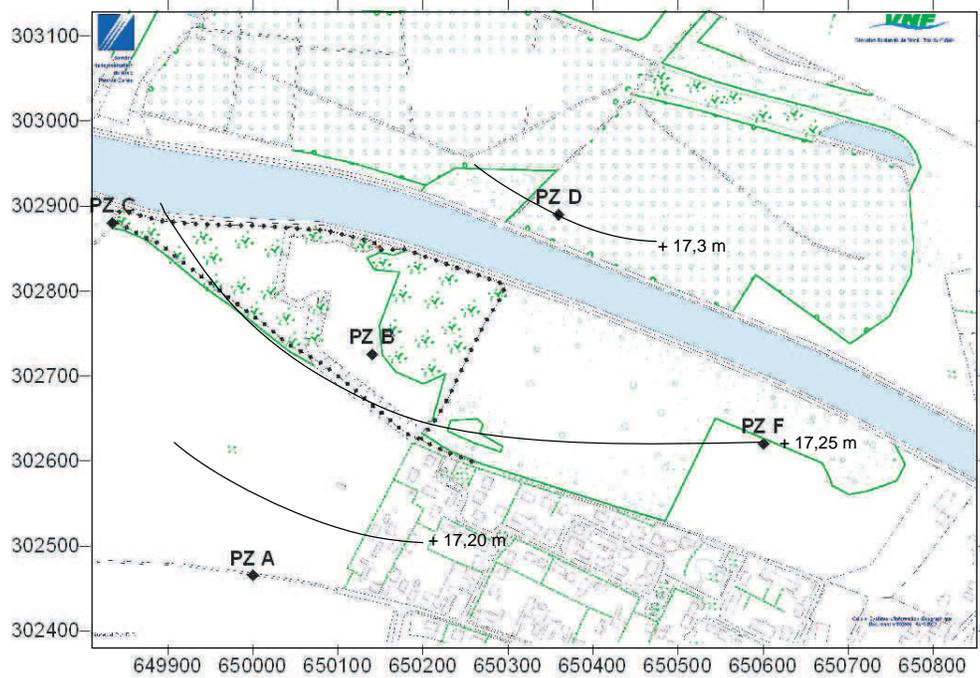


FIG. 10.5 – Carte piézométrique de la nappe de la Craie le 29 octobre 2003.

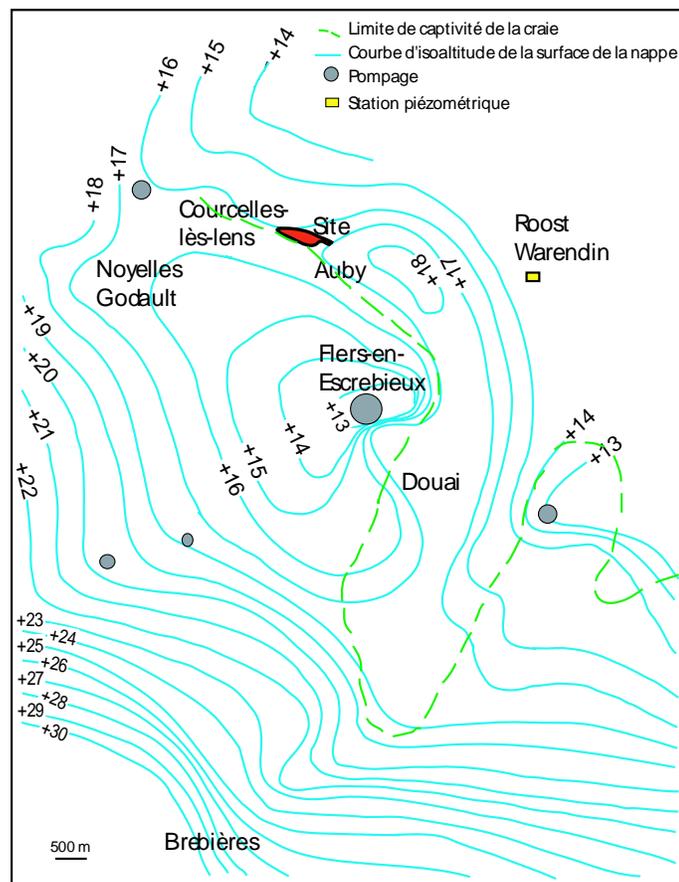


FIG. 10.6 – Carte piézométrique de la nappe de la Craie et les prélèvements à la nappe, d'après l'Agence de Bassin Artois-Picardie en novembre 1972.

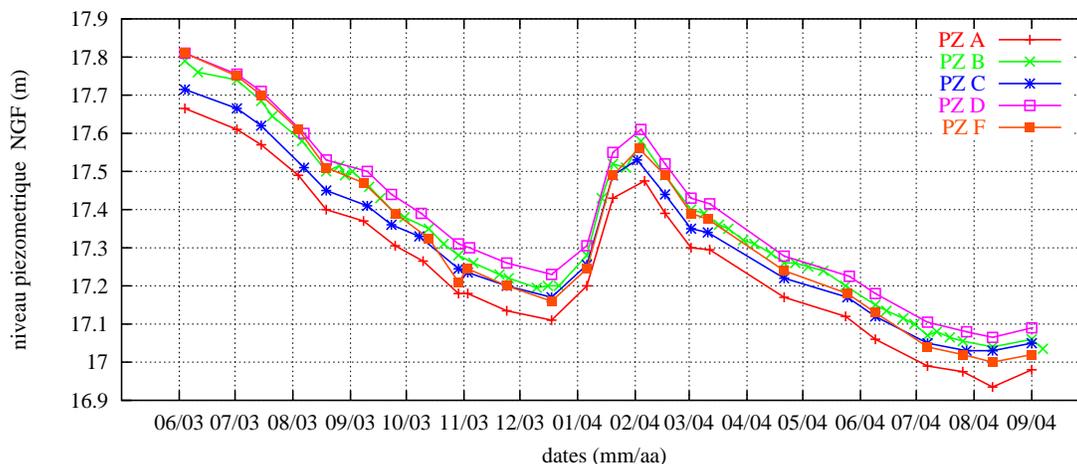


FIG. 10.7 – Variations des niveaux piézométriques de la nappe de la Craie entre juin 2003 et juin 2004.

terrain ont été sondés à la tarière à main et la présence de terrain saturé à l'altitude du canal n'a pas été mise en évidence.

Le niveau d'eau du canal se situe en moyenne à 21,6 m (NGF) tandis que la surface piézométrique de la nappe de la Craie se situe dans ce secteur au maximum à 18 m (NGF), il n'y a donc pas de continuité hydraulique entre ces deux systèmes. La Deûle étant canalisée, seule une drainage pourrait être observée au niveau des sédiments en fonds de cours d'eau tandis que les écoulements latéraux sont rendus difficile du fait des parois du canal (Darmendrail, 1987). La piézométrie ne semble pas être influencée par la présence du canal, en outre, le secteur se situe en limite de captivité de la nappe, cela confirmerait l'absence de recharge de celle-ci par le canal.

Les variations piézométriques ont été suivies bi-mensuellement entre juin 2003 et juillet 2004 puis mensuellement (Fig. 10.7).

La nappe est drainée entre juin et décembre 2003 puis se recharge en janvier et février 2004. L'année 2003 et début 2004 ayant été marquées par de faibles précipitations, la recharge observée pendant l'hiver 2003-2004 n'a pas suffi pour atteindre le niveau piézométrique de juin 2003. Cependant, pour évaluer l'état de la nappe il faut la comparer à un suivi pluriannuel.

A proximité du site étudié, se trouve la station de mesure de Roost Warendin (réseau patrimonial piézométrique AEAP - 00Z271) (Fig. 10.6). Sur la période étudiée, les variations observées autour du site sont comparables aux mesures effectuées à Roost Warendin, mis-à-part un point bas en novembre 2003 (Fig. 10.8). Si l'on se réfère à cette station, l'année 2003-2004 serait une année déficitaire mais la piézométrie est encore supérieure à la normale tandis que les années 2000 à 2003 étaient des années excédentaires. On observe donc la diminution de la charge hydraulique au cours de l'étude (Fig. 10.9). On note, qu'il faut remonter aux années 1996-1998 pour rencontrer les dernières années très déficitaires.

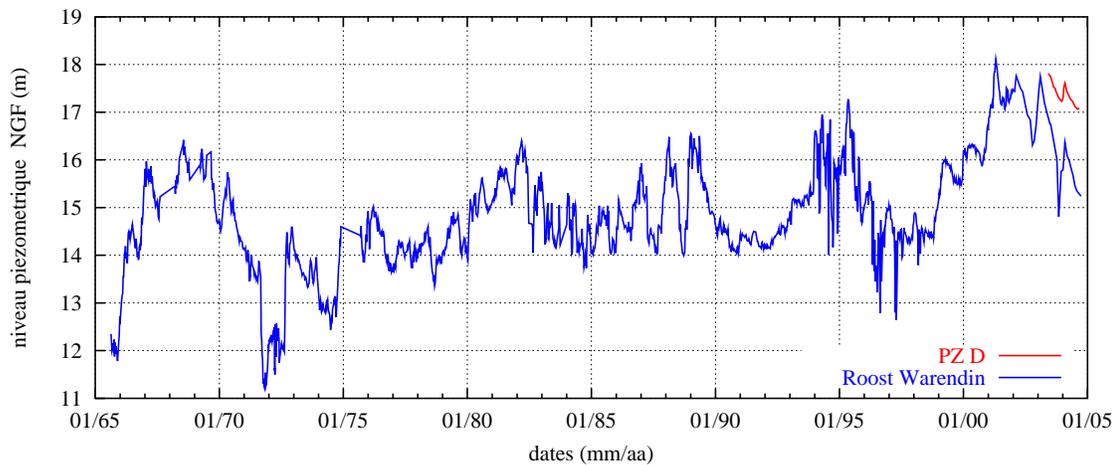


FIG. 10.8 – Variation du niveau piézométrique de la nappe de la Craie à Roost-Warendin de 1965 à nos jours.

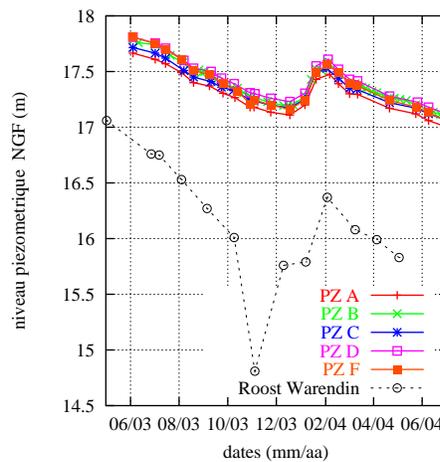


FIG. 10.9 – Comparaison entre les variations du niveau piézométrique de la nappe de la Craie à Roost-Warendin et autour du site durant la période étudiée.

Paramètres de la nappe de la Craie

Les paramètres hydrogéologiques de l'aquifère de la Craie : perméabilité, transmissivité, coefficients d'emmagasinement ont été d'une part recherchés dans la littérature, notamment dans les études hydrogéologiques menées autour de la zone d'étude et d'autre part évalués localement en réalisant des essais de débit.

Documentation locale et régionale

L'étude menée par le BRGM (Caous, 2003) sur le secteur de Carvin, indique que les perméabilités sont plus élevées dans les zones de vallées et plus faibles sous les plateaux dans les zones libres et sous recouvrement tertiaire dans les zones de captivité. Une variabilité verticale a également été observée du fait des variations de bancs plus ou moins compacts. Ainsi, les valeurs s'étagent

	Piézomètre A	Piézomètre C	Piézomètre F
Charge initiale (m NGF)	17,15	17,2	17,24
Débits (m ³ /h)	4,8	4,5	4,3
Rabatement maximal (m)	0,09	0,09	0,24

TAB. 10.7 – Caractéristiques des essais de débits réalisés autour du site étudié.

entre 10^{-4} et 10^{-1} m/s. Les auteurs distinguent trois groupes de perméabilité, un groupe peu perméable entre 10^{-4} et 6×10^{-4} m/s, un second aux alentours de 10^{-3} m/s et un dernier entre 10^{-2} et 10^{-1} m/s. Dans le secteur d'étude, la perméabilité serait de l'ordre de 6×10^{-3} m/s. Dans leur modèle hydrogéologique, les valeurs attribuées aux zones sous recouvrement alluvial et sous le canal de la Deûle sont de l'ordre de 10^{-3} m/s en régime permanent (Barthelemy et Noyer, 2003). Tandis que Pinson (2003) rapporte des valeurs régionales de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} m.s⁻¹.

Liée à la perméabilité et à l'épaisseur de la zone saturée, la transmissivité est un paramètre qui peut être très variable. Les valeurs observées par le BRGM (Caous, 2003) s'échelonnent entre 10^{-3} m²/s dans les zones de plateaux et dans les zones captives, et 10^{-1} m²/s dans les zones de vallées. Dans le secteur d'étude, la transmissivité serait comprise entre 10^{-2} m²/s et 6×10^{-2} m²/s (Caous, 2003; Tillie, 1980). Les coefficients d'emménagement, rapportés par Caous (2003), varient entre 10^{-4} et 4×10^{-2} .

Essais de débits

Afin de préciser la perméabilité de l'aquifère de la Craie au voisinage du site, des essais de puits ont été réalisés sur les piézomètres A, C et F. Ces essais ont consisté à suivre le rabattement de la nappe en imposant un pompage à débit constant. Ces essais ont été réalisés en avril 2004.

Compte-tenu du diamètre des piézomètres (80 mm), seules des pompes de 2" étaient utilisables pour ces essais ce qui a limité les débits. Les piézomètres PZB et PZD n'ont pas été testés faute de matériel adapté à la profondeur de la nappe (> 9 m). Afin d'appliquer un débit suffisant, l'action de deux pompes (2 m³/h) et celle d'une moto-pompe (1 à 2 m³/h) ont été cumulées.

Les essais ont été réalisés à débit constant et le rabattement de la nappe a été suivi à l'aide d'un enregistreur ORPHEUS équipé d'une sonde de pression.

La nappe de la Craie est un aquifère très productif et malgré les faibles gradients hydrauliques observés localement, les débits imposés au cours des essais de puits n'ont pas suffi à rabattre la nappe de manière importante. En effet, en quelques minutes, les niveaux piézométriques se rabattent de 10 à 20 centimètres et l'écoulement atteint un régime permanent. Les courbes de remontées ont la même allure. La figure 10.10 présente la courbe de rabattement observée pour le PZF au cours de l'essai de débit. Chacun des piézomètres étudiés a le même comportement.

Le pas de temps de suivi du rabattement de la nappe (10 sec) et la vitesse des phénomènes observés n'ont pas permis de recueillir suffisamment de points pour interpréter correctement ces essais à l'aide d'une méthode classique basée sur les courbes de remontée (méthodes de Jacob et Theis). La perméabilité locale a cependant été estimée par une méthode proposée par Zangar, présentée par Kruseman et de Ridder (1983), qui s'appuie sur le débit de pompage et le rabattement.

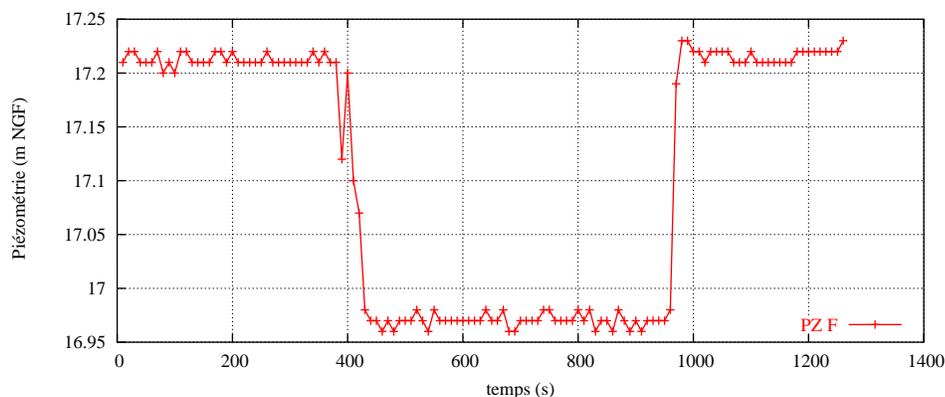


FIG. 10.10 – Suivi de la piézométrie de la nappe dans le PZF au cours de l'essai de pompage.

	Piézomètre A	Piézomètre C	Piézomètre F
Perméabilité ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	3×10^{-3}	3×10^{-3}	1×10^{-3}

TAB. 10.8 – Valeurs des perméabilités estimées par la méthode de Zangar.

Cette méthode s'applique pour les écoulements en régime permanent dans le cas d'aquifères confinés pour lesquels le piézomètre recoupe moins de 20% de l'épaisseur de l'aquifère (Kruseman et de Ridder, 1983). Dans cette région, l'aquifère présente une épaisseur supérieure à 20 m et les piézomètres en interceptent que 4 m. Ces conditions sont donc remplies pour les piézomètres PZF et PZC. Cette méthode a également été appliquée au piézomètre A qui est situé dans la partie libre de l'aquifère.

Selon la méthode de Zangar, la perméabilité est donnée par la relation suivante :

$$k = \frac{1}{C_s r_w} \frac{Q}{s_{mw}}$$

avec Q , le débit ($\text{m}^3\cdot\text{j}^{-1}$), s_{mw} le rabattement maximal dans le puits pompé, C_s un coefficient qui donne l'équivalent du rayon hémisphérique d'un puits cylindrique, défini en fonction du ratio d/r_w , d , la hauteur crépinée du puits et r_w le rayon du puits.

Les perméabilités calculées, présentées dans le tableau 10.8, sont assez élevées. Cependant, compte-tenu de la fracturation de la craie dans ses horizons supérieurs, il n'est pas surprenant de rencontrer de telles valeurs.

10.2.2 Chimie des eaux

Le faciès des eaux de la nappe de la Craie en régime libre est bicarbonaté calcique. Les concentrations moyennes des eaux de chacun des piézomètres suivis ont été reportées sur un diagramme semi-logarithmique (Fig. 10.11). L'étude hydrogéologique a montré que le PZA est en régime libre et le PZD en régime captif, les autres piézomètres étant dans la zone de transition. Ainsi, les différences de chimisme qui peuvent être observées entre ces piézomètres sont attribuées à l'évolution naturelle de la composition chimique de l'eau d'une nappe lorsque celle-ci devient captive. En association avec l'évolution du potentiel d'oxydo-réduction, on observe la diminution des nitrates en solution du fait de la dénitrification, l'apparition d'ammonium (NH_4^+)

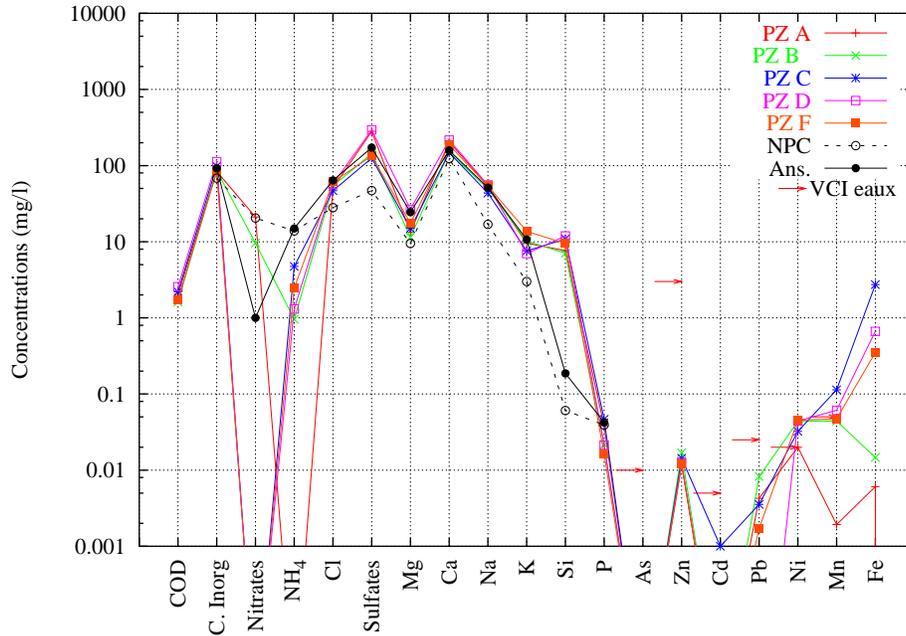


FIG. 10.11 – Concentrations moyennes dans les eaux de la Craie pour les piézomètres PZA, PZB, PZC, PZD et PZF. Les valeurs moyennes de la nappe de la craie dans le Nord-Pas-de-Calais (NPC) et des eaux du champ captant des Ansereuilles (Ans.) ont été reportées (Caous, 2003). Les VCI_{eaux} pour usage non sensible sont indiquées pour les éléments traces.

du fait de la minéralisation anaérobie de l'azote organique, puis la réduction des oxydes de manganèse augmente la solubilité de Mn(II), et enfin la réduction des oxydes de fer pour des potentiels d'oxydo-réduction encore plus négatifs entraîne la mise en solution de fer(II). Les piézomètres peuvent donc être classés par leur potentiel d'oxydo-réduction décroissant selon leur chimisme : $PZA \gg PZB \gg PZF > PZD > PZC$. Ce classement est en accord avec les mesures Eh *in situ* présentées dans le tableau 10.9.

Sur le diagramme 10.11, la moyenne des analyses réalisées sur la nappe à travers le Nord-Pas-de-Calais a été reportée (Caous, 2003). On constate que les eaux de la zone d'étude sont plus minéralisées et notamment enrichies en sulfates. Cet enrichissement en sulfates, ainsi qu'en sodium et en chlorures a été noté au cours de plusieurs études dans ce secteur (Dassonville et al., 1964; Denimal, 2001). La nappe en zone libre subit un enrichissement en sulfates de l'amont vers l'aval du fait de l'influence des terrils miniers et de l'activité métallurgique voisine. Cet enrichissement est confirmé par les valeurs moyennes des eaux de la Craie au niveau du champ captant des Ansereuilles au sud de Lille, dont les valeurs sont également reportées sur la figure 10.11 (Caous, 2003).

Les pH mesurés (Tab. 10.9) montrent que les eaux de la nappe font partie de la gamme acide des pH mesurés sur l'ensemble de la nappe (Données Agence de l'Eau). Ceci serait également la conséquence de l'altération des terrils qui libèrent des sulfates et des protons (Denimal, 2001).

La figure 10.11 présente également les concentrations moyennes en éléments traces dans les eaux de la Craie. Sur le graphe sont également reportées les valeurs à constat d'impact (VCI_{eaux}) pour usage sensible des eaux, c'est-à-dire destinées à la consommation humaine.

Piézomètre	pH	Eh (mV)	Conductivité (mS/cm)
PZA	6,45 ± 0,29	379 ± 69	1,21 ± 0,06
PZB	6,48 ± 0,28	395 ± 38	0,94 ± 0,04
PZC	6,47 ± 0,26	195 ± 77	1,00 ± 0,04
PZD	6,36 ± 0,24	268 ± 61	1,34 ± 0,06
PZF	6,53 ± 0,26	242 ± 42	1,00 ± 0,10

TAB. 10.9 – Valeurs moyennes annuelles des paramètres physico-chimiques des eaux de la Craie.

Du zinc a été mesuré en quantité significative, les valeurs obtenues au cours du suivi, entre juillet 2003 et septembre 2004 sont comprises entre la limite de quantification (10 ppm) et 40 ppm (Fig. 10.12). Ces teneurs sont confondues avec les valeurs régionales, des valeurs atteignant 56 ppm ont déjà été rencontrées (Pinson, 2003). L'ensemble des piézomètres présente des concentrations en zinc similaires. On note une augmentation des teneurs en février et mars conjointement à la remontée de la nappe, mais cette tendance devra être confirmée au cours de l'hiver 2005. D'après les données obtenues, la distribution spatiale et temporelle des teneurs en zinc n'indique pas de contamination locale. Les concentrations en plomb sont très variables comprises entre la limite de quantification (1 ppm) et 7 ppm avec une mesure atteignant 22 ppm. Cette valeur est exceptionnelle et demande à être répétée avant d'être prise en compte. Tout au long du suivi, les concentrations en solution pour le plomb et le zinc n'ont jamais dépassées les VCI_{eaux} .

Les teneurs en cadmium et en arsenic sont systématiquement inférieures aux limites de quantification, respectivement 0,5 ppm et 5 ppm.

On note des teneurs en nickel non négligeables qui correspondent à une caractéristique régionale (Vallée, 1999). L'aquifère de la Craie a fait l'objet de plusieurs études portant sur la présence de nickel dans ses eaux, parfois en quantité supérieure à la VCI_{eaux} . Le nickel est naturellement présent dans les terrains tertiaires de la région (Caous, 2003). Les travaux de Vallée (1999) confirment que sa mobilisation est d'origine naturelle. En effet, le passage en captivité de la nappe entraîne une réduction des oxydes de fer et de manganèse sur lesquels le nickel peut être fixé par adsorption. Ce mécanisme permet d'expliquer la présence de nickel dans les zones où la nappe passe en captivité. Pour des potentiels rédox plus bas, le nickel précipite alors sous forme de sulfure et il est éliminé de la nappe (Denis et al., 2000).

10.3 Synthèse sur la mobilité des métaux sous le site de dépôt

Les alluvions qui se trouvent sous le dépôt de sédiments ne présentent pas de contamination significative en métaux malgré les fortes concentrations en solution observées en surface. Ceci s'explique aisément à la vue des résultats des essais de sorption réalisés sur un matériel non contaminé.

Le matériel, prélevé sous le site, présente des propriétés de surface telles que l'infiltration de métaux serait rapidement limitée par des mécanismes de sorption. Ceci suggère que les alluvions jouent le rôle de barrière réactive et limitent la dissémination des métaux, notamment du plomb retenu dans de très grandes proportions.

La surveillance de la nappe de la Craie a permis de confirmer que le dépôt n'a pas d'impact visible, à l'heure actuelle, sur la qualité des eaux.

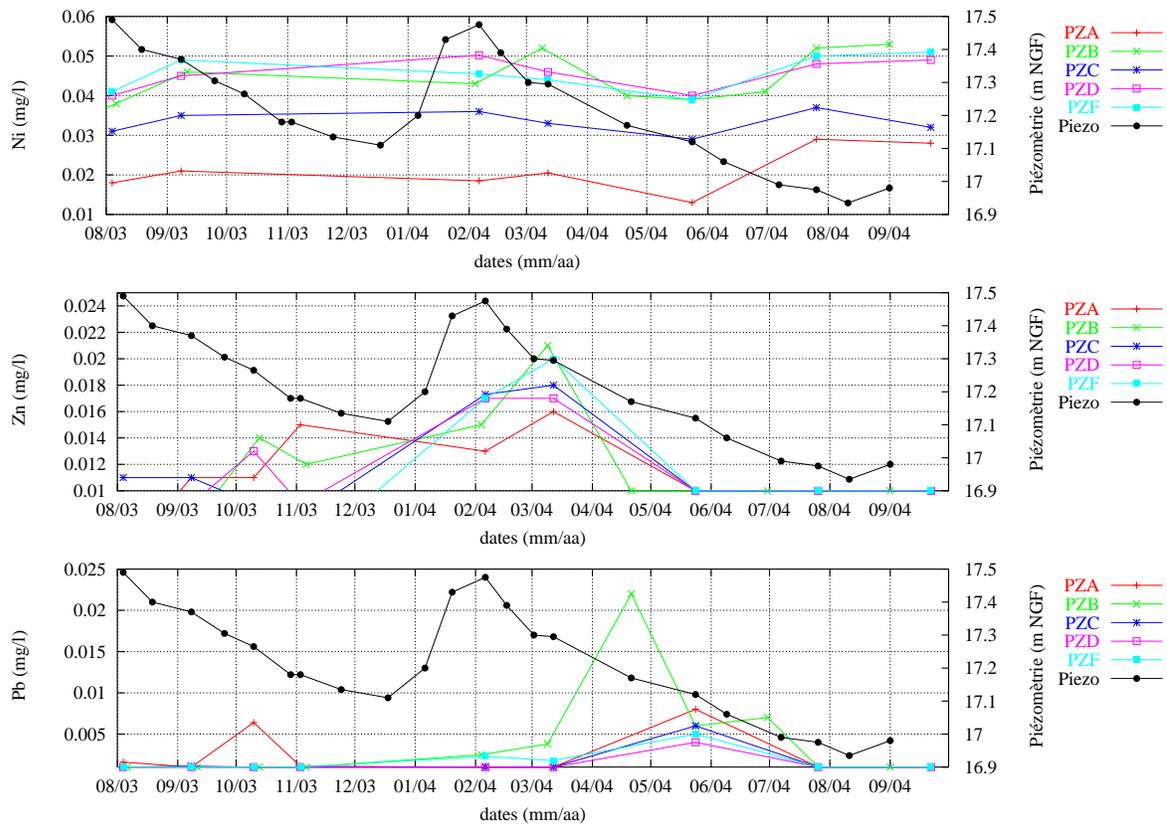


FIG. 10.12 – Suivi du nickel, du zinc et du plomb en solution (mg/L) dans la nappe de la Craie.

11 Modélisation à l'échelle d'un site de dépôt

A partir de l'ensemble des données obtenues lors de la caractérisation du site de dépôt, il a été possible de proposer des hypothèses sur les fonctionnements hydrogéologiques et géochimiques régissant le comportement des métaux. Ces hypothèses ont été utilisées pour des simulations avec le code de transport réactif HYTEC.

En s'appuyant sur les observations de terrain, deux modèles ont été élaborés. Un premier modèle vertical a été défini à l'échelle du dépôt de sédiments. Ce modèle a pour objectif d'appréhender l'hydrodynamique du dépôt et la présence de la nappe perchée puis d'évaluer l'infiltration des métaux en solution vers les couches sous-jacentes. Un second modèle a été réalisé afin de simuler la dispersion d'un traceur dans la nappe de la Craie en prenant en compte l'hydrodynamisme. Ces modèles permettent de tester les hypothèses, lors de la caractérisation du site, à plus grande échelle et à plus long terme.

11.1 Modèle vertical 1D

Ce modèle a pour objectif de simuler la présence de la nappe perchée observée dans la zone II du site et évaluer les flux de métaux qui peuvent atteindre les couches sous-jacentes en prenant en compte la rétention. En effet, cette nappe, pérenne tout au long de l'année, est fortement contaminée en plomb, zinc et cadmium. Les fortes teneurs en ces métaux sont principalement le résultat de l'oxydation de sulfures présents en grandes quantités dans le sédiment. Le modèle a été défini en prenant cette nappe comme terme source pour les flux de lixiviats contaminés. Couplé à la chimie, le modèle hydrodynamique permet de simuler l'infiltration des lixiviats en prenant en compte les réactions d'adsorption du zinc, du plomb et du cadmium sur le matériel non contaminé sous-jacent au dépôt.

Le modèle a été défini, en 1D, selon un axe vertical entre la surface du dépôt et les couches supérieures de l'aquifère de la Craie. Afin de reproduire les observations, les écoulements en condition non saturée ont du être pris en compte.

11.1.1 Modèle hydrodynamique

Le modèle hydrodynamique a été élaboré à partir des données de terrain et permet d'évaluer les flux d'eau depuis la nappe perchée vers les couches sous-jacentes au dépôt.

Configuration du modèle

Les différentes couches du modèle (Fig. 11.1) ont été déterminées à partir des observations. Du haut vers le bas on distingue la partie supérieure où se trouve la zone correspondant aux sédiments fortement contaminés entre 23,7 et 25,5 m (NGF). Celle-ci contient la nappe perchée délimitée à la base (23,5 m) par la couche blanche assimilée à un niveau peu perméable qui permet le maintien de la nappe perchée. Sous ces couches se trouvent des sédiments non contaminés, correspondant encore à des matériaux remblayés (19 à 22 m). Puis, les alluvions quaternaires se distinguent des sédiments entreposés de par leur texture. Les mesures de perméabilités ont révélées des perméabilités plus faibles à leur base. La partie supérieure de l'aquifère de la Craie a été prise en compte à la base du profil (14,5 à 16,5 m). Celle-ci est fracturée au sommet et présente une perméabilité élevée.

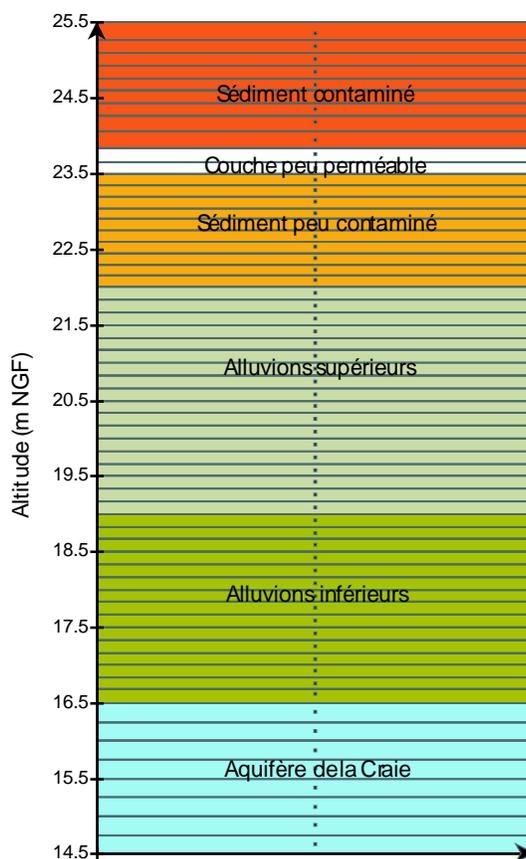


FIG. 11.1 – Zones définies et maillage pour le modèle vertical 1D du site de dépôt.

Matériaux	Altitude (m NGF)	Perméabilité (m/s)
Remblais	22 à 23	$2,6 \times 10^{-6}$
Argiles très sableuses	19,5 à 21,5	$2,5 \times 10^{-7}$
Argiles très sableuses	18,5 à 19,5	3×10^{-8}

TAB. 11.1 – Mesures de perméabilité *in situ* par essai Lefranc (Données Pontignac).

Les perméabilités à saturation ont été estimées *in situ* par des essais Lefranc réalisés par l'entreprise Pontignac lors de la mise en place des piézomètres. Les mesures ont été effectuées à trois profondeurs différentes (Tab. 11.1). La perméabilité de la couche blanche n'a pas été déterminée, elle a donc été calée pour permettre la simulation de la nappe perchée.

Les paramètres définissant les écoulements en zone non saturée n'ont pas été mesurés. Cependant, on fait l'hypothèse que la loi de rétention permettant de relier la charge de pression du sédiment à la teneur en eau peut être décrite par la relation de van Genuchten. En outre, il est possible d'utiliser, pour cette relation, des paramètres moyens, définis à partir des classes texturales de l'USDA¹ (Guymon, 1994). Dans cette optique, des analyses granulométriques ont été réalisées pour les matériaux prélevés à différentes profondeurs le long du forage PZB. Les paramètres appliqués dans le modèle sont définis dans le tableau 11.2.

¹La classification texturale de l'USDA est présentée page 47.

Zone	Texture USDA	α	n	θ_r	θ_s	K_{sat} (m/s)
Sédiment contaminé	Silty Loam	2	1,41	0,067	0,4	1×10^{-6}
Couche peu perméable	Silty Clay Loam	1	1,23	0,089	0,43	1×10^{-8}
Sédiment peu contaminé	Silty Clay Loam	1	1,23	0,089	0,43	$2,5 \times 10^{-6}$
Alluvions supérieurs	Loam	3,6	1,56	0,078	0,43	$2,5 \times 10^{-7}$
Alluvions inférieurs	Loam	3,6	1,56	0,078	0,43	3×10^{-8}
Aquifère de la Craie	Écoulement en zone saturée					1×10^{-4}

TAB. 11.2 – Paramètres hydrodynamiques des différentes couches du modèle.

Le modèle est alimenté en surface, dans la zone où la nappe est libre, par les précipitations efficaces moyennes sur le secteur d'étude², soit 180 mm/an. Dans le modèle, l'année a été divisée en deux périodes homogènes : une période de six mois correspondant à la période recharge hivernale, pendant laquelle la pluviométrie annuelle est concentrée ; une période estivale pendant laquelle s'opère uniquement du drainage. Pour cela, une condition de flux constant mais modifiée tous les 6 mois, a été imposée au sommet du profil.

La nappe de la Craie impose la charge à la base du profil. Celle-ci est supposée constante pendant les simulations. Elle a été fixée à la valeur moyenne observée pendant le suivi soit 17,5 m (NGF), bien que celle-ci soit légèrement supérieure (+1 m) à ce qui a été enregistré au cours des 40 dernières années. En outre, il a été vérifié par simulations que les variations de la charge hydraulique de la nappe de la Craie n'entraînent pas de modifications significatives du profil de charge au sein du dépôt.

Simulations des écoulements

Les simulations ont été réalisées sur plusieurs années afin d'atteindre un régime pseudo-stationnaire. Les conditions initiales ont été définies en accord avec ce régime. A partir de la seconde année de simulation, le modèle reproduit l'alternance de phases de drainage et de recharge. On distingue, ainsi, deux profils de charge, en recharge et en drainage (Fig. 11.2), entre lesquels le profil oscille au cours des années. On souligne que les vitesses d'infiltration à la base des alluvions sont relativement constantes tout au long de l'année (4×10^{-9} à 7×10^{-9} m/s), tandis que sous la couche blanche elles sont fortement dépendantes de la recharge pluviométrique et varient entre 2×10^{-9} et 10^{-8} m/s.

La figure 11.3 présente les variations de la hauteur de la surface libre de la nappe perchée durant plusieurs années. La figure 11.4 permet de comparer ces variations avec celles observées sur le terrain durant le suivi de la zone II. On observe que le modèle défini permet de reproduire correctement la présence d'une nappe perchée. Ceci justifie, *a posteriori*, le choix du maillage et le positionnement de la couche peu perméable, en accord avec les sondages réalisés sur le terrain. La figure illustre, également, le bon accord, en moyenne, entre les simulations et les données de terrain, les amplitudes sont comparables, justifiant l'hypothèse selon laquelle, au cours d'une année, 6 mois de drainage succèdent à 6 mois de recharge.

²Données Météo France à la station de Lesquin.

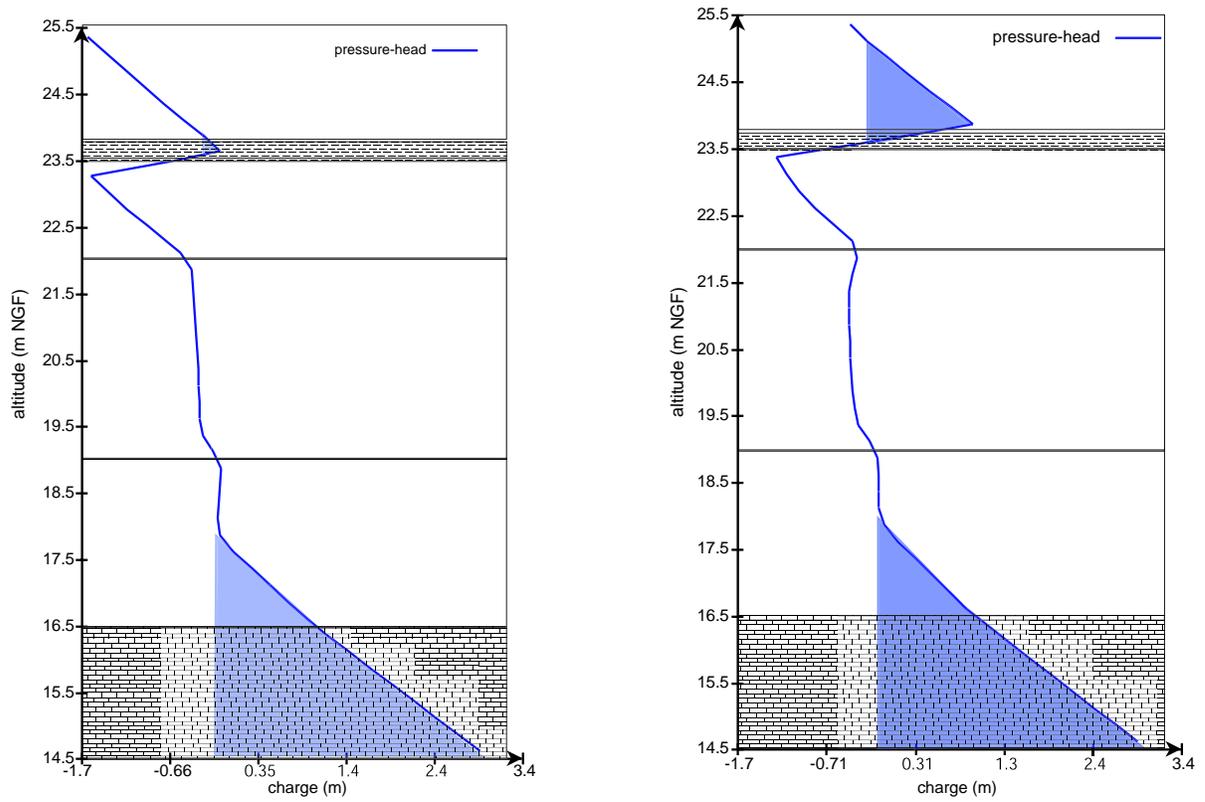


FIG. 11.2 – Profil de charge de pression simulée par le modèle en période de drainage (à gauche) et en période de recharge (à droite).

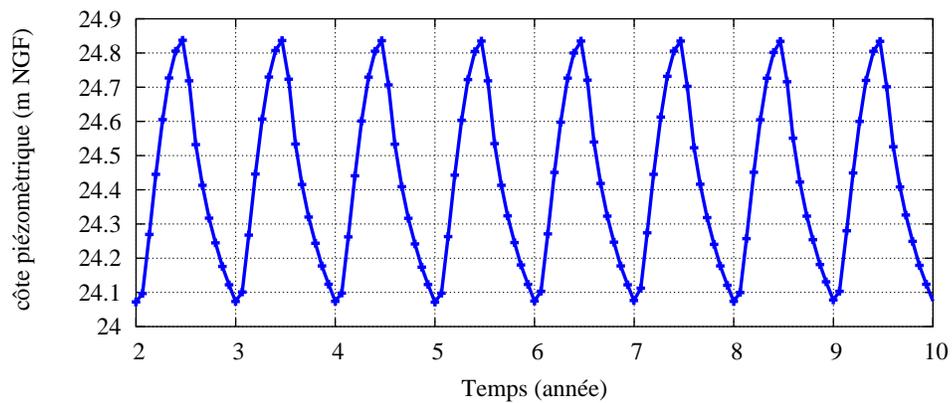


FIG. 11.3 – Variations de la surface libre de la nappe perchées sur plusieurs années.

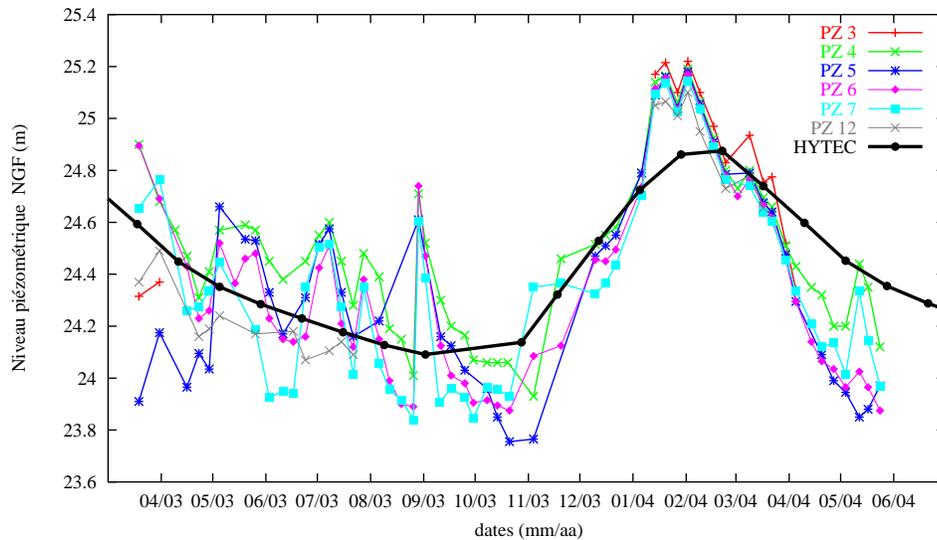


FIG. 11.4 – Piézométries mesurées sur le terrain (Zone II) et simulées par le modèle.

11.1.2 Transport

Une fois le modèle hydrodynamique établi, l'infiltration de métaux en solution depuis la nappe perchée a été modélisée en prenant en compte le pouvoir de rétention des sédiments et des alluvions se trouvant sous la couche peu perméable. Pour cela, on introduit les résultats issus des essais de sorption réalisés sur les alluvions non contaminés prélevés sous le site (section 10.1). En s'appuyant sur les expérimentations menées en laboratoire, il a été proposé que l'échange ionique est le mécanisme principal de la rétention des métaux et des constantes de sélectivités (Tab. 10.5) ont été déterminées pour chacun des métaux. Par ailleurs, l'étude du fonctionnement hydrogéochimique du site (section 9.2) a souligné le fait que les carbonates, lorsqu'ils sont disponibles en quantités suffisantes, participent à l'immobilisation des métaux par précipitation.

Ainsi, deux simulations ont été réalisées en prenant en compte, comme processus de rétention des métaux, d'abord l'échange ionique seul, puis, l'échange ionique et la précipitation de carbonates.

Définitions des unités géochimiques

La nappe perchée a été considérée comme terme source, constant sur toute la période simulée et les concentrations en métaux sont imposées. On exclut donc la possibilité de épuisement progressif du stock de métaux disponibles, ce qui sera justifié par la suite. On ne prend pas également en compte l'oxydation progressive des sulfures qui pourrait faire évoluer les quantités de métaux en solution. Les concentrations en chacun des métaux et en éléments majeurs ont été définies en fonction des concentrations moyennes observées durant le suivi des eaux de la zone II, dans le piézomètre PZ4.

Les caractéristiques géochimiques des différentes zones, définies dans le modèle, sont présentées dans le tableau 11.3. La couche blanche, peu perméable, est définie comme composée de calcite (pH : 8) tandis que les zones inférieures, sédiment peu contaminé et alluvions, sont com-

Unité chimique	Zone	Caractéristiques	
A	Sédiment contaminé	Zn(aq) :	10,8 mmol/L 690 mg/L
		Cd(aq) :	1,04 mmol/L 114 mg/L
		Pb(aq) :	17,3 μ mol/L 3.5 mg/L
		SO ₄ :	21,3 mmol/L 2000 mg/L
		Ca(aq) :	14 mmol/L 550 mg/L
B	Couche peu perméable	Calcite :	6 mol/L
C	Sédiment peu contaminé	Calcite :	0,25 mol/L
	Alluvions supérieurs	Smectite :	70 m ² /m ³
	Alluvions inférieurs	≡Ca— :	98 mmol/L
D	Aquifère de la Craie	Calcite :	1 kg/L

TAB. 11.3 – Unités géochimiques des différentes couches du modèle.

posées également de smectite dont les sites sont disponibles pour l'échange ionique. La zone correspondant à l'aquifère de la Craie contient uniquement de la calcite (pH : 8).

Simulations

Prise en compte de l'échange ionique seul

Une première simulation a été réalisée en prenant en compte uniquement l'échange ionique comme mécanisme contrôlant la rétention des métaux. La figure 11.5 (à gauche) présente l'effet de ce mécanisme sur le transfert du zinc au sein des matériaux non contaminés. L'arrivée du zinc dans l'aquifère sous-jacent, comparé à celle du traceur inerte, est fortement retardé à cause de l'adsorption. Il faut 3 ans au traceur pour atteindre la formation de la craie située à 16,5 m NGF (Fig. 11.5 au centre), tandis qu'il faut plus de 100 ans au zinc (Fig. 11.5 à gauche). Le cadmium, vraisemblablement à cause de sa plus faible concentration atteint la nappe de la craie après 120 ans d'infiltration. Alors que le zinc et le cadmium s'infiltrent en profondeur, le plomb reste immobilisé dans les couches supérieures (Fig. 11.5 à droite).

La figure 11.6 permet de d'apprécier l'évolution de la fraction fixée entre l'état initial où tous les sites sont occupés par le calcium et après 120 ans de simulation. Au cours de l'infiltration des lixiviats, les sites calciques sont progressivement remplacés par le zinc jusqu'à ce que les deux éléments soient en équilibre thermodynamique. Les fractions en cadmium suivent la même évolution mais le transfert du cadmium est retardé par rapport au zinc. Le sédiment ayant des affinités globalement comparables pour le zinc et le cadmium ceci s'explique par des concentrations en cadmium plus faibles, le cadmium sature donc moins rapidement les sites de surface. Tout comme sa concentration en solution, la fraction de plomb adsorbée est faible comparativement au zinc. Cependant, compte-tenu de sa constante de sélectivité, la quantité maximale de plomb qui peut être retenu est supérieure à celle du zinc et du cadmium, ainsi le plomb est retenu dans la couche supérieure et après 500 ans d'infiltration, le plomb en solution n'est pas calculé au dessous de 21,5 m (NGF).

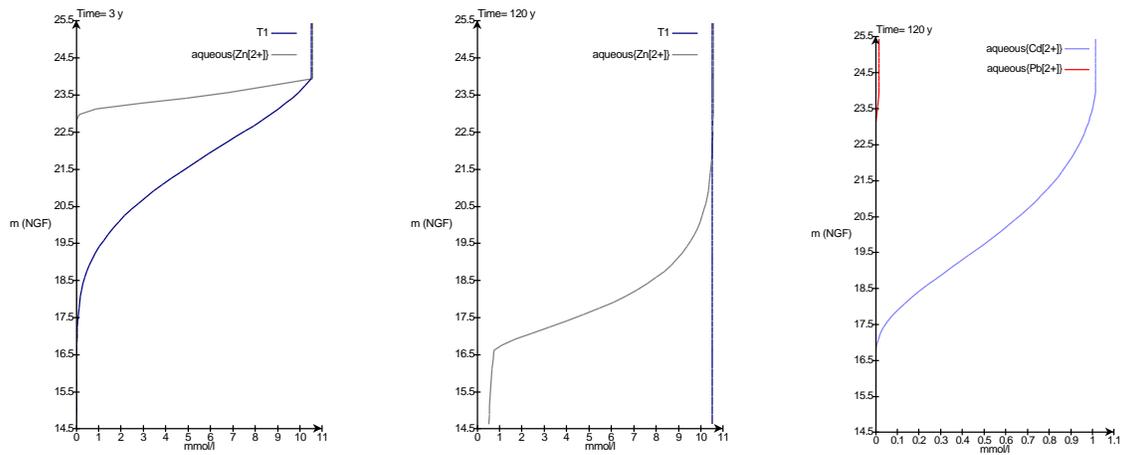


FIG. 11.5 – Profils de concentrations en solution en zinc et du traceur fictif (T1) après 3 ans (à gauche), après 120 ans (au centre); en cadmium et en plomb après 120 ans d'infiltration (à droite), avec prise en compte de l'échange ionique seul.

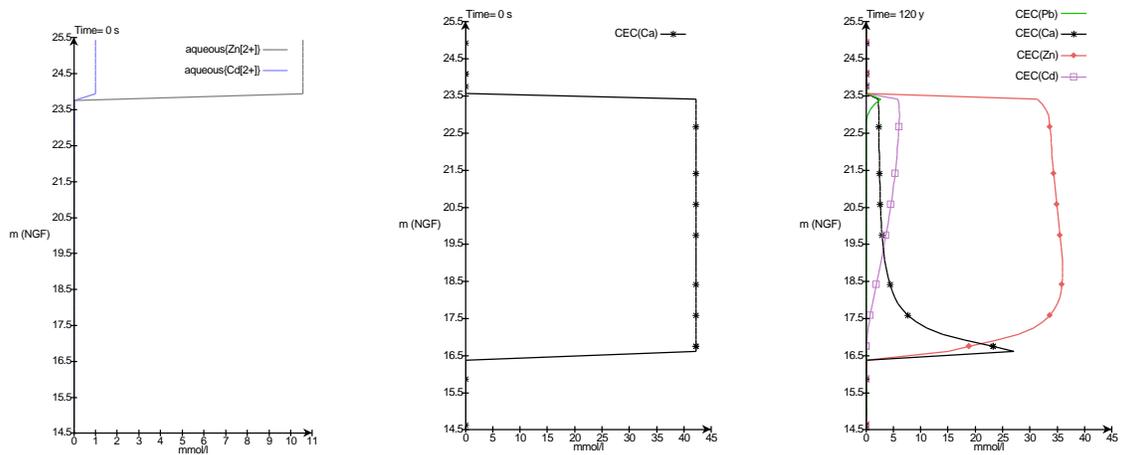


FIG. 11.6 – Profils de concentration des métaux initialement en solution (à gauche) et évolution de la distribution des sites, initialement occupés par le calcium (au centre) et occupés après 120 ans par le calcium, le zinc, le cadmium et le plomb (à droite), avec prise en compte de l'échange ionique seul.

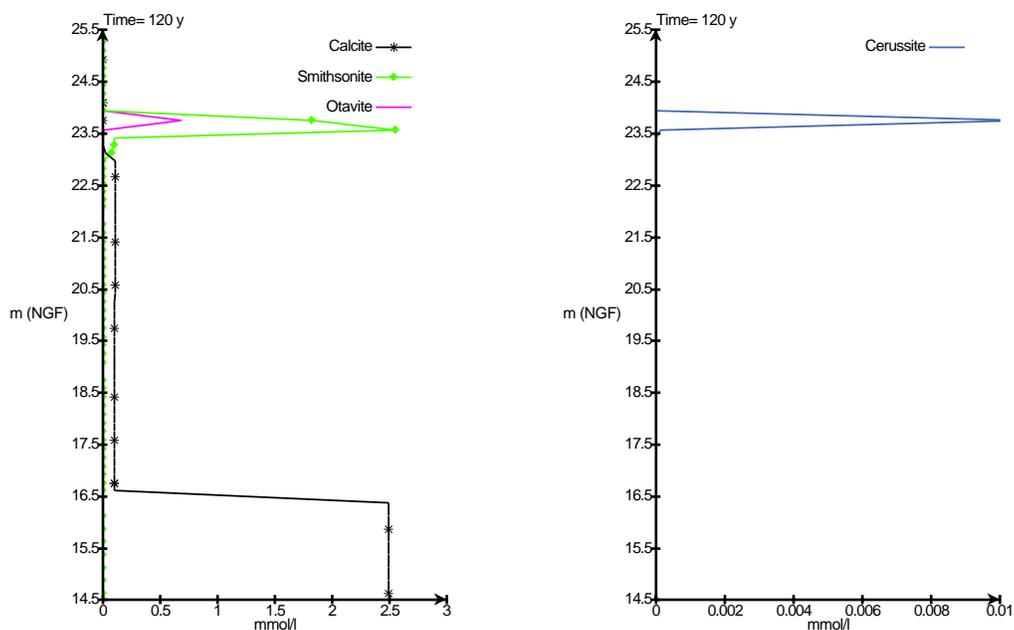


FIG. 11.7 – Concentrations en carbonates après 120 ans de dépôts : en smithsonite (ZnCO_3), en calcite et en otavite (CdCO_3) (à gauche) et en cérusite (PbCO_3) (à droite), avec prise en compte de la précipitation et de l'échange ionique.

Prise en compte de l'échange ionique et de la précipitation des carbonates

Si l'on prend en compte l'échange ionique et la précipitation de phases carbonatées, telles la cérusite (PbCO_3), la smithsonite (ZnCO_3) ou encore l'otavite (CdCO_3), le profil d'infiltration des métaux sous le dépôt est différent.

Sous le terme source et en présence de calcite, on observe la précipitation de ces carbonates (Fig. 11.7). La smithsonite précipite et remplace progressivement la calcite qui est dissoute. Le plomb précipite sous forme de cérusite dès l'interface sédiments contaminé/sédiment carbonaté. L'otavite, moins concentrée, suit le même comportement que la smithsonite. Cependant, son évolution est moins rapide que celle du zinc.

Les concentrations en solution chutent alors de manière significative car elles sont contrôlées par la solubilité des minéraux considérés (Fig. 11.8).

L'échange ionique permet, en outre, d'abaisser encore ces concentrations tout au long de l'infiltration. On retrouve la même évolution des sites de surface que lors de la simulation précédente. Ainsi, les sites calciques sont progressivement substitués par les métaux. Le zinc migre plus rapidement que le cadmium et le plomb est retenu dans les couches supérieures (Fig. 11.9). Cependant, le temps de transfert au sein du profil est plus lent lorsqu'on prend en compte la précipitation. En effet, il faut près de 300 ans au zinc pour atteindre la craie et plus de 500 ans au cadmium. Le plomb reste immobilisé dans le premier mètre sous le dépôt, même après 500 ans de dépôt.

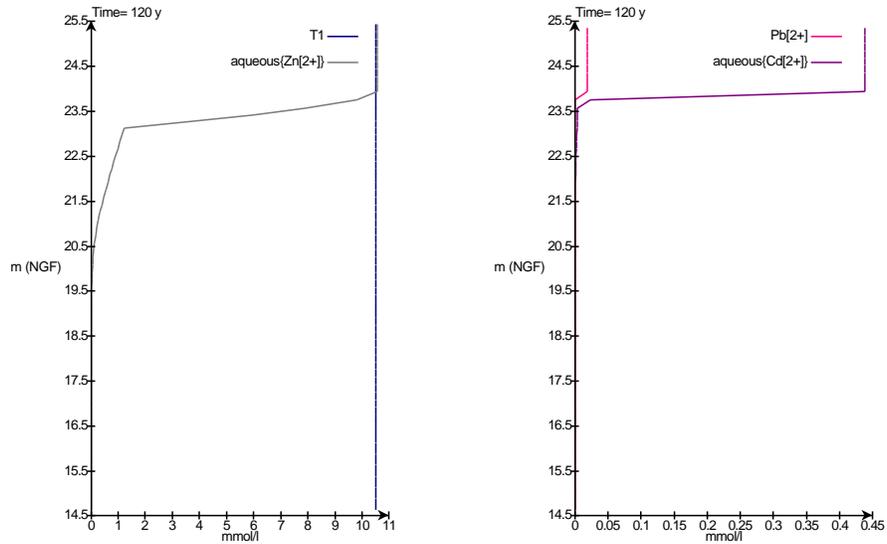


FIG. 11.8 – Profils de concentration en solution après 120 ans de dépôt en zinc et en traceur (T1) (à gauche) et les concentrations en plomb et cadmium en solution (à droite) : avec prise en compte de la précipitation et de l'échange ionique.

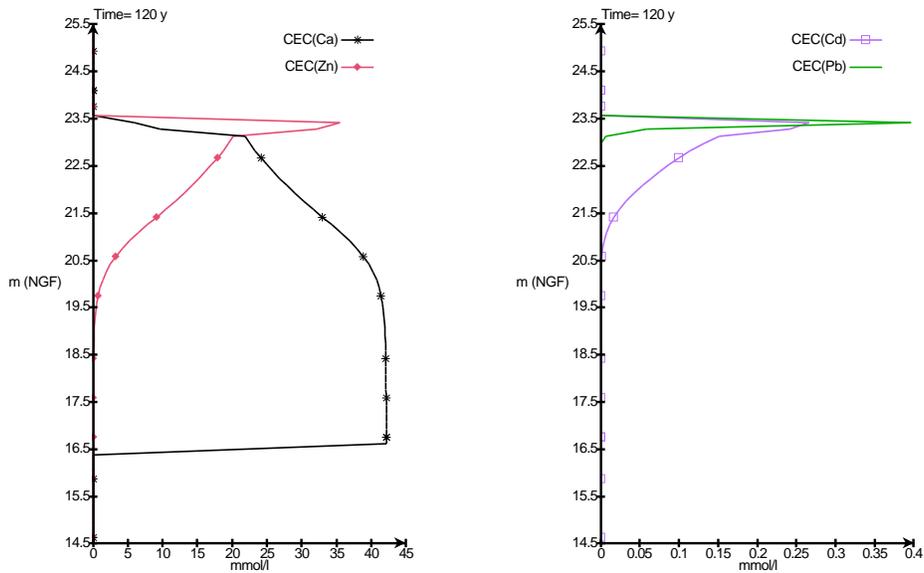


FIG. 11.9 – Profils de concentration sur les sites d'échange après 120 ans de dépôt en zinc et en calcium (à gauche), en cadmium et en plomb (à droite), avec prise en compte de la précipitation et de l'échange ionique.

Flux de métaux atteignant la nappe

Les simulations réalisées à partir des hypothèses émises, permettent d'estimer le temps de transfert nécessaire aux métaux pour atteindre la nappe. En absence de précipitation et en prenant en compte uniquement l'échange ionique il faut 150 ans au zinc et près de 450 ans au cadmium pour atteindre la nappe en concentration égale à celle imposée dans la nappe perchée. En prenant en compte la précipitation, le temps d'arrivée est encore plus grand et les éléments atteignent la nappe avec une concentration inférieure, contrôlée par les équilibres thermodynamiques avec la smithsonite pour le zinc et avec l'otavite dans le cas du cadmium. Le plomb reste immobilisé dans les couches supérieures et après 500 ans de dépôt, le plomb en solution n'est pas rencontré pour des côtes inférieures à 21,5 m (NGF).

Ces simulations ne tiennent pas compte de l'épuisement progressif du stock de métaux disponibles dans les couches contaminées. Ainsi, les flux de métaux exportés depuis le terme source sont de 1,9 mol/an (124 g/an) pour le zinc, 0,18 mol/an (20 g/an) pour le cadmium et 5 mmol/an (1 g/an) pour le plomb pour une surface de 1 m². On peut ramener ces quantités à celles susceptibles d'être exportées sur le terrain. En considérant, une superficie de 6000 m², environ celle de la zone II, on obtient globalement 750 kg/an de zinc, 120 kg/an de cadmium et 6 kg/an de plomb. Si l'on considère que le volume de sédiment très contaminé est de 26 000 m³, la quantité estimée lors du curage, on peut estimer les quantités de métaux présents sur le site à environ 600 t de zinc, 800 t de plomb et 78 t de cadmium. Compte-tenu de ces valeurs, il faudrait plusieurs siècles pour épuiser le stock de zinc et de cadmium tandis que le stock de plomb peut être considéré comme infini. Ces temps d'épuisement justifient, *a posteriori* notre première approximation qui était de considérer le flux de métaux comme constant dans le temps.

11.2 Modèle horizontal 2D

À une plus grande échelle, un modèle horizontal 2D a été élaboré afin de quantifier la dispersion d'un éventuel panache sous le site de dépôt, au sein de l'aquifère de la Craie.

Le scénario retenu est l'infiltration d'un traceur au sommet de l'aquifère avec un flux d'eau équivalent à celui déterminé par le modèle vertical. Le flux de matière a été appréhendé à l'aide d'un traceur. Un traceur, est un élément non réactif, ayant un caractère conservateur. Il permet donc de quantifier la dispersion d'un élément dans l'aquifère sans tenir compte des réactions physico-chimiques susceptibles de retarder son transport voire de l'immobiliser.

L'injection du traceur, à un temps t_0 dans la nappe de la craie, correspond à la somme du temps d'injection du traceur dans la nappe perchée t_0' auquel il faut ajouter le temps de transfert au sein du dépôt avant son arrivée dans la nappe. Ce temps de transfert t_R a été estimé grâce aux simulations obtenues à partir du modèle vertical 1D (section 11.1).

11.2.1 Configuration du modèle

Le domaine est limité à une coupe verticale de l'aquifère de la craie en respectant sa géométrie. Au sud-ouest du site, l'aquifère est libre et passe progressivement en captivité, sous les argiles de Louvil, vers le nord-est (Fig. 11.10). L'aquifère a été divisé en deux zones, de perméabilités différentes, afin de prendre en compte la fracturation des couches supérieures observée dans la partie libre (Tab. 11.4).

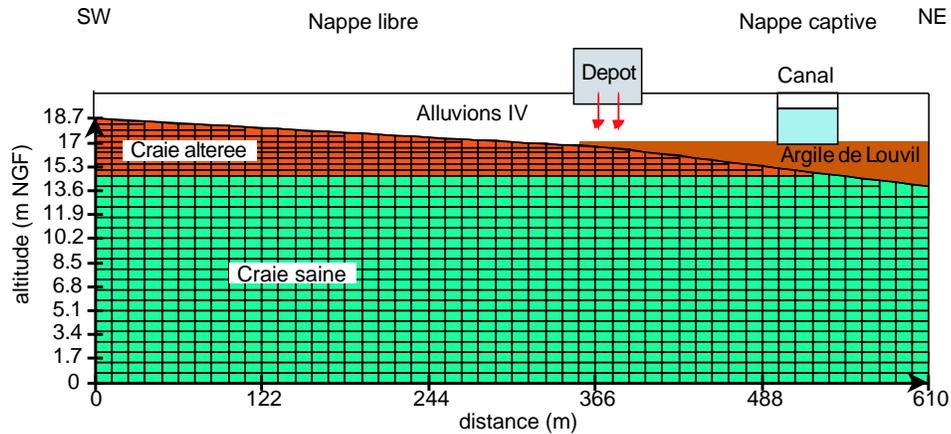


FIG. 11.10 – Maillage du domaine contenant deux zones : craie altérée et craie saine et localisation par rapport au profil hydrogéologique.

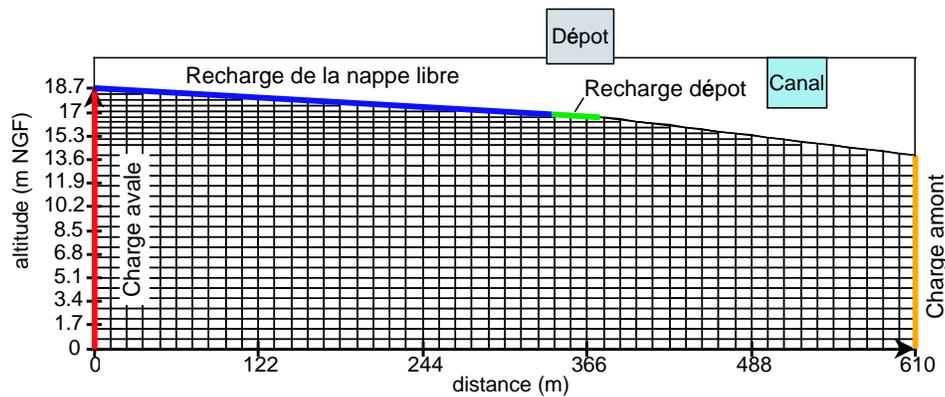


FIG. 11.11 – Schéma représentant les conditions aux limites imposées dans le modèle : charge amont et charge aval ainsi que la recharge pluviométrique au niveau de la nappe libre et l'infiltration depuis le site de dépôt.

Au cours du suivi, le gradient hydraulique est constant aux environs de 10^{-4} . On rappelle que localement la nappe est influencée par la présence d'un champ de captage en AEP situé au sud-ouest du site. L'intense pompage imposerait à la nappe le faible gradient hydraulique, inversé par rapport au gradient régional (section 10.2). Dans le modèle, un gradient constant a été imposé pendant toute la durée de la simulation. Pour cela, en amont et en aval du modèle, les charges hydrauliques sont imposées et correspondent aux piézométries relevées en octobre 2003 (Tab. 11.5).

Dans le modèle, on prend en compte la recharge de l'aquifère dans la zone où il est libre ainsi que sous le dépôt. L'infiltration imposée est égale aux précipitations efficaces régionales (180 mm/an), comme dans le modèle vertical 1D. On fait l'hypothèse que la recharge par le canal est négligeable. On impose donc des conditions de flux (Tab. 11.5). La figure 11.11 présente les conditions aux limites définies dans le modèle de la nappe de la raie. Afin d'estimer la dispersion des polluants susceptibles de s'écouler dans la nappe depuis le site, un traceur, avec une concentration arbitraire de 1, a été ajouté aux flux d'eaux issus du dépôt.

Zone	Perméabilité (m/s)	Porosité	Dispersivité (m)
Craie altérée	10^{-3}	0,3	2
Craie saine	10^{-5}	0,15	2

TAB. 11.4 – Paramètres hydrodynamiques des différentes couches du modèle 2D.

Limite	Charge	Limite	Vitesse de recharge
Charge amont	17,30 m	Nappe libre	180 (mm/an)
Charge aval	17,18 m	Dépôt	180 (mm/an)

TAB. 11.5 – Conditions aux limites du modèle 2D.

11.2.2 Simulations

La figure 11.12 présente les charges hydrauliques calculées par le modèle. En régime permanent, l'écoulement se fait effectivement du nord-est vers le sud-ouest, en accord avec les gradients observés sur le terrain et la recharge par la pluie ne perturbe pas le profil de charge. La charge hydraulique calculée par le modèle sous le dépôt correspond globalement à celle mesurée en PZB pour les mêmes conditions (Fig. 10.5, page 210).

La figure 11.13 présente les champs de vitesse dans l'aquifère. Les écoulements se font préférentiellement dans la zone fracturée du fait d'une plus grande perméabilité. On souligne que la représentation graphique est dilatée selon l'axe des y, ce qui amplifie les variations. Ainsi, on observe sur cette figure des écoulements vers le haut à proximité de la référence 488 m. Cette remontée est due à des circulations préférentielles dans la zone plus fracturée de l'aquifère, présente au sud-ouest du canal (Fig. 11.10). Sous le dépôt, on observe un léger écoulement vers le bas du fait de la recharge de la nappe en zone libre et sous le dépôt, mais l'effet est faible.

La figure 11.14 présente un résumé de la simulation réalisée sur 200 ans en prenant en compte l'injection d'un traceur sous le de dépôt. On peut faire différentes observations quant à l'évolution de la concentration en traceur dans la nappe. Le traceur tend à se déplacer vers l'aval hydraulique. Compte-tenu de la recharge par les précipitations efficaces, il est rapidement dilué. En raison du léger écoulement observé vers le bas et de la dispersion, le panache se déplace vers le bas, migrant ainsi dans l'aquifère peu perméable.

Après 200 ans de simulation, la concentration en traceur dans la nappe est diminuée d'environ 70% à une centaine de mètres à l'aval du site. On souligne que la représentation graphique du modèle est fortement dilatée selon l'axe vertical, le traceur s'est infiltré d'une quinzaine de mètres en profondeur.

Compte-tenu du contexte hydrogéologique, le traceur reste concentré sous le site de dépôt et il a tendance à se disperser dans l'aquifère peu perméable, ceci en raison du faible gradient et de l'infiltration de la pluie à l'aval. La figure 11.15 montre quelle serait la diffusion du panache, en absence de recharge pluviométrique dans la zone où la nappe est libre. Il est important de noter que cette simulation a été réalisée pour un régime stationnaire, cependant il est peu probable que celui-ci se maintienne pendant 200 ans, en raison de la forte influence exercée par le pompage AEP situé à proximité.

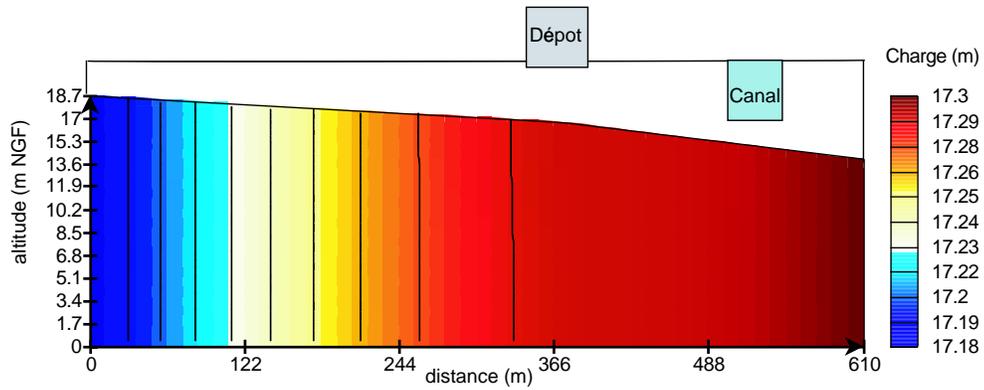


FIG. 11.12 – Charges hydrauliques de la nappe de la Craie calculées par le modèle.

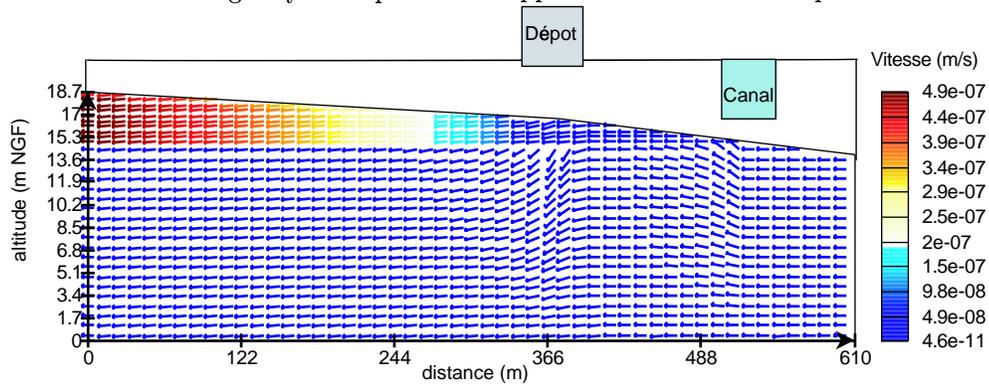


FIG. 11.13 – Vitesse de l'écoulement (m/s) dans l'aquifère (attention à l'effet d'échelle).

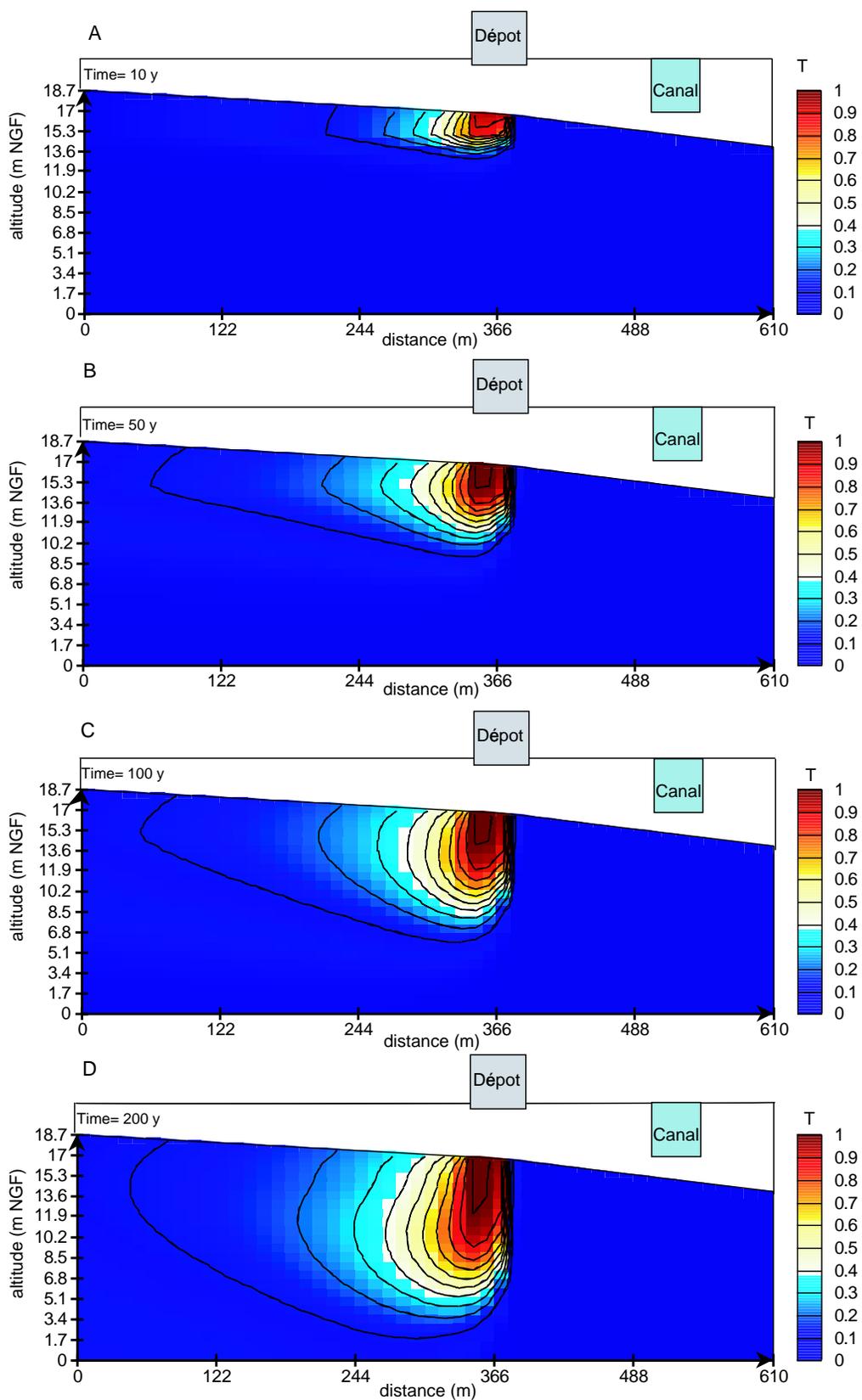


FIG. 11.14 – Infiltration du traceur T dans la nappe, avec une concentration de 1 mmol/L et un flux de 180 mm/an : concentrations après 10 ans (A), 50 ans (B), 100 ans (C) et 200 ans (D).

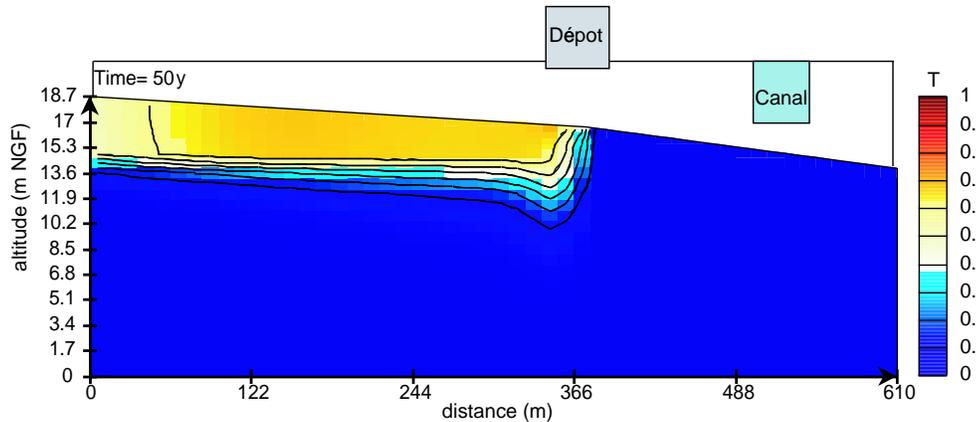


FIG. 11.15 – Dispersion du panache sous le site de dépôt en absence de recharge de l’aquifère, par la pluie, dans sa zone libre.

11.3 Conclusion

L’objectif de la modélisation est principalement l’évaluation des transferts de contaminants depuis le dépôt vers l’aquifère régional. Pour cela, les écoulements des lixiviats depuis la surface du site jusqu’à la nappe de la Craie ont été appréhendés à l’aide d’un modèle vertical 1D. Puis, ce modèle a été couplé au transport réactif afin de prendre en compte les mécanismes capables de retenir les métaux en solution le long du profil. Enfin, la dissémination d’un traceur au sein de la nappe de la Craie a été évaluée en s’appuyant sur un modèle horizontal représentatif de l’aquifère de la Craie.

Le modèle vertical permet de simuler les écoulements au sein du dépôt. Ainsi, la présence d’une couche faiblement perméable à la base des sédiments contaminés permet d’expliquer la présence d’une nappe perchée en subsurface du dépôt. En considérant cette nappe comme source de pollution, l’infiltration de lixiviats contaminés a été simulée en tenant compte des processus géochimiques susceptibles d’intervenir dans le système. Les études de terrain et de laboratoire ont montré que les métaux en solution sont d’une part contrôlés par les carbonates qui peuvent entraîner leur précipitation et d’autre part par l’échange ionique. Le modèle hydrogéochimique élaboré dans cette étude, permet d’estimer que la nappe perchée aurait une influence limitée sur l’aquifère. Le pouvoir de rétention des matériaux non contaminés situés sous le terme source permet de retenir les métaux de manière importante. Le plomb est retenu dans les couches supérieures, tandis que le zinc et le cadmium migrent dans le profil mais en subissant un important effet retard. En considérant uniquement l’échange ionique comme facteur de rétention, le zinc parviendrait à la nappe après 85 ans de dépôt et le cadmium après 120 ans. En outre, en prenant en compte la précipitation de carbonates, les métaux n’atteindraient toujours pas la nappe après 200 ans de dépôt. Cependant, ces simulations ne prennent pas en compte la migration de métaux sous forme colloïdale ou complexés avec la matière organique dissoute. Malgré tout, l’étude menée sur les eaux de la Craie a montré que les concentrations en métaux, analysés dans les eaux, ne sont pas significatives.

Le modèle horizontal a montré que la distribution d’un panache, sous le site de dépôt, serait faible dans le contexte actuel. Ceci tient au fait que le gradient hydraulique est localement peu important, mais également au fait qu’il existe une dilution par la pluie à l’aval, puisque l’écoulement se fait vers la zone où l’aquifère est libre. L’injection d’un traceur est représenta-

tive de la dissémination d'une molécule inerte. Si l'on avait considéré l'infiltration de lixiviats contaminés par des métaux, la dissémination des métaux (Zn, Cd et Pb) aurait été limitée par la précipitation de carbonates si les indices de saturation le permettent mais également par des mécanismes d'adsorption et de co-précipitation à la surface de la calcite (Zachara et al., 1991). Ces mécanismes de rétention retarderaient donc, d'autant plus, la dissémination de métaux dans l'aquifère.

Conclusion générale

12 Conclusion générale

La gestion des sédiments de curage contaminés soulève le problème de la mobilité des éléments traces potentiellement toxiques après mise en dépôt. En effet, l'entreposage des sédiments à l'air libre entraîne des transformations physico-chimiques du sédiment mis en dépôt. Suite à la modification des conditions physico-chimiques c'est-à-dire le passage de conditions réductrices, régnant en fond de cours d'eau, à des conditions de surface, les composants organiques et minéraux des sédiments vont évoluer vers de nouveaux équilibres. De fait, dans les sédiments contaminés, les métaux et les métalloïdes sont redistribués depuis des phases initialement stables, essentiellement des sulfures, vers des phases secondaires, parfois plus solubles, et la phase liquide. Pour évaluer la mobilité de ces éléments dans les sédiments mis en dépôt, deux études différentes ont été menées au cours de ce travail. Tout d'abord en laboratoire, des essais de lixiviation ont été réalisés sur un sédiment mis en dépôt depuis 5 ans. Puis, une étude de site a été conduite pour évaluer la mobilité des métaux à l'échelle d'un dépôt de sédiments de curage fortement contaminés. Ces deux approches complémentaires ont permis d'appréhender les mécanismes impliqués dans la mobilité des métaux. La démarche a été complétée par l'utilisation de la modélisation géochimique qui a été utilisée afin de prédire la stabilité, ou *a contrario*, la mobilité des polluants dans des systèmes hydrogéochimiques complexes.

L'étude en laboratoire a consisté en des essais de lixiviation réalisés sur un sédiment contaminé bien caractérisé. Ce sédiment a été prélevé sur une parcelle expérimentale mise en place en 1997 par Tiffreau et al. (1999). Il est contaminé en cadmium, plomb, arsenic et zinc. Les travaux d'Isaure (2001), menés sur ce sédiment lors des premières années de mise en dépôt, ont montré que l'oxydation entraîne une diminution significative des quantités de sulfures et conduit à la redistribution du zinc vers les phases secondaires telles les oxy-hydroxydes et les phyllosilicates.

L'objectif principal des expériences de lixiviation était de mettre en jeu des mécanismes géochimiques dans des conditions contrôlées sur un sédiment relativement homogène. Les essais ont été réalisés en batch, sous la forme d'essais cinétiques de désorption et de lixiviation en cascade ainsi qu'en colonne.

L'étude cinétique de désorption en batch a souligné que le temps de contact entre la solution et le sédiment contrôle certains éléments en solution tels le calcium, le manganèse, les carbonates et le silicium. En effet, les dissolutions des carbonates (calcite, dolomite) et de la silice (quartz, silice amorphe, silicates) sont contrôlés cinétiquement. Ainsi, lors du dimensionnement des expérimentations ou lors de l'interprétation des essais dynamiques, il est important de prendre en compte le facteur cinétique.

Les différents essais ont permis de caractériser les éléments facilement mobilisables. Ainsi, la dissolution rapide de sels et de minéraux solubles contrôle les éléments majeurs en solution. On constate que dans les lixiviats les fortes concentrations en calcium et en sulfates résultent de la dissolution du gypse. Dans les essais dynamiques, la lixiviation en cascade et en colonne, le renouvellement de la solution entraîne l'appauvrissement rapide des lixiviats en éléments facilement mobilisables. Seuls les minéraux, présents en quantité suffisante ou dont la dissolution est cinétique contrôlent, par la suite, les éléments en solution.

Le zinc et le cadmium se sont révélés être les principaux métaux mobilisables au cours des essais de lixiviation. Les teneurs en solution pour ces deux éléments sont principalement contrôlées par le calcium en solution plutôt que par le temps de contact. En effet, ces métaux sont, en partie,

disponibles sous forme échangeable et sont remobilisés en présence de calcium qui est le cation dominant dans le système étudié. Cependant, il faut noter que d'autres cations échangeables auraient probablement la même influence. Par ailleurs, le nickel, en plus faibles quantités dans le système étudié, présente également un caractère échangeable.

Les essais dynamiques ont mis en évidence le rôle de la force ionique sur la mobilisation du fer et de l'arsenic. Dans le cas du fer, la diminution de la force ionique permet de mobiliser des colloïdes, notamment des hydroxydes de fer mais également des substances organiques. Cependant, il n'est pas exclu que la mobilisation du fer et de l'arsenic soit également associée à une diminution du potentiel d'oxydo-réduction qui déstabiliserait les hydroxydes de fer et les éléments adsorbés, comme l'arsenic. Cette diminution du potentiel d'oxydo-réduction serait associée à la remise en eau du sédiment. Une seconde hypothèse serait que le fer soit issu de l'oxydation de sulfures résiduels, tels la pyrite encore présente dans le matériel étudié. Les données expérimentales sur le potentiel d'oxydo-réduction n'étant pas satisfaisantes, il est difficile de conclure sur le mécanisme impliqué. Dans tous les cas, la force ionique est un facteur majeur contrôlant la présence de fer en solution.

L'arsenic, quant à lui est mobilisé en même temps que le fer. Ceci peut s'expliquer par son association avec des phases ferrifères, oxydes ou sulfures, dont la destabilisation permettrait sa mise en solution. Par ailleurs, la forte corrélation entre l'arsenic et les phosphates en solution, laisse supposer que les phosphates peuvent également être un facteur de remobilisation de cet élément du fait des effets de compétition entre ces deux oxyanions (Matera, 2001). Le phosphore en solution aurait deux origines. Dans un premier temps, il serait remobilisé avec la matière organique dissoute. Étant complexé, il ne peut participer aux échanges susceptibles d'intervenir avec l'arsenic disponible sous forme échangeable. Dans un second temps, le phosphore est remobilisé, conjointement avec l'arsenic, sous forme libre suite à la dissolution d'un phosphate de calcium. Sous forme d'anion, il peut alors participer à des échanges de surface avec les arsénates.

Beaucoup de processus sont étroitement liés les uns aux autres, composant ainsi un système complexe dont les effets sont difficilement quantifiables. La modélisation est donc un complément essentiel aux essais de lixiviation. Pour se faire, on a élaboré un système géochimique représentatif du sédiment permettant de reproduire l'ensemble des essais. Le système, ainsi défini, prend en compte les principaux minéraux, un complexe argilo-humique, les vitesses de dissolution (déterminées par calage expérimental), le pouvoir tampon du pH ainsi que l'échange ionique. Les simulations des essais en batch ont été réalisées avec le code géochimique CHESS (van der Lee, 1997). Les essais en colonne ont été simulés avec le code transport réactif HYTEC (van der Lee et al., 2003).

Les résultats issus des simulations sont satisfaisants, malgré la complexité initiale du système, un modèle commun permet de reproduire l'ensemble des observations obtenues au cours des essais de lixiviation, tant en batch qu'en colonne. Ils soulignent que la mobilisation du zinc et du cadmium est principalement contrôlée par l'échange cationique avec Ca^{2+} . Ainsi, le calcium, qui est le cation majeur, favorise la mobilisation des métaux disponibles sous forme échangeable. Même si la fraction échangeable n'est généralement pas la plus importante dans les sédiments, il suffit qu'une certaine quantité de métaux soit disponible pour contaminer de manière significative les eaux qui sont en contact. *In situ*, l'apparition des cations en solution survient suite au lessivage des minéraux solubles (gypse), notamment après les périodes d'altération et d'oxydation. Ce phénomène serait donc le moteur de la mobilisation des métaux disponibles sous forme échangeable.

A l'échelle du site de dépôt, le sédiment contaminé a, tout d'abord, été caractérisé afin de déterminer le terme source et les mécanismes contrôlant la chimie des eaux. Puis, après avoir identifié ces mécanismes, on s'est attaché à évaluer les risques de dissémination des métaux sous le dépôt.

En surface du dépôt, les matériaux sont issus du curage de sédiments atypiques présentant des teneurs en métaux considérables. Compte-tenu de l'origine anoxique des sédiments, les métaux sont principalement présents sous forme de sulfures (PbS, ZnS, FeS₂). A l'échelle du site, on a pu observer que les sulfures s'oxydent progressivement en surface et au niveau des fissures. L'altération de ces phases entraîne une remobilisation des éléments vers la phase liquide et vers des phases secondaires telles les carbonates, les sulfates, les oxydes et les argiles sous forme précipitée ou adsorbée. Compte-tenu des grands volumes de sédiment mis en dépôt, l'oxydation est peu avancée et les métaux sont essentiellement présents sous forme de sulfures, même après 30 ans de dépôt. De fait l'oxydation et la mobilisation des métaux associés aux sulfures continuent encore à l'heure actuelle.

La présence de nappes perchées au sein des sédiments a permis de suivre la qualité des eaux et d'appréhender les mécanismes lixivants *in situ*, alors qu'en laboratoire, ils avaient été appréhendés par des essais de lixiviation. La caractérisation du dépôt a permis de distinguer différentes zones qui diffèrent de par leur texture, leur teneur en métaux totaux, leur hydrochimie et leur hydrogéologie. L'ensemble de ces facteurs vont intervenir sur la mobilité des métaux. En effet, ils ont un rôle direct ou indirect sur l'état d'oxydo-réduction du sédiment, dont l'influence sur la remobilisation des éléments a été mise en évidence par l'étude hydrogéo-chimique. Dans les zones réductrices, le fer en solution est contrôlé par l'oxydation de la pyrite et la précipitation de sidérite (FeCO₃) et il est accompagné par l'arsenic. Dans les zones bien oxydées, les concentrations en métaux tels le plomb, le zinc et le cadmium sont très élevées, du fait de l'oxydation de la galène (PbS), de la sphalérite (ZnS) et de CdS qui s'effectue pour un potentiel d'oxydo-réduction plus élevé que celui de la pyrite. En présence de carbonates, ces métaux sont contrôlés par les carbonates de zinc, de plomb et de cadmium. Cependant, lorsque les teneurs en carbonates sont insuffisantes, les teneurs en métaux peuvent atteindre en solution des concentrations très élevées : 600 mg/L pour le zinc, 100 mg/L pour le cadmium et 4 mg/L pour le plomb. A la vue de ces valeurs, on s'est donc intéressé à la contamination potentielle des zones sous-jacentes au cours de l'infiltration de ces lixiviats. En effet, l'étude hydrogéologique a montré que les nappes perchées sont drainées par les couches sous-jacentes. Ainsi, les lixiviats contaminés sont susceptibles de percoler au sein de ces matériaux et de disperser les métaux.

Sous les sédiments contaminés de surface, la présence de métaux en position échangeable et associés aux carbonates ou aux oxydes suggèrent une contamination possible du sédiment sur un à deux mètres par des métaux issus des couches supérieures. Au dessous, les alluvions quaternaires en place, ne présentent pas de contamination significative. Des essais de sorption, effectués sur des alluvions non contaminés, ont montré la capacité de ces matériaux à retenir fortement le plomb ainsi que le zinc et le cadmium. Ceci expliquerait donc pourquoi les métaux n'ont pas migré de manière importante sous le site. A partir des essais de sorption, un coefficient de partage a été calculé pour chacun des métaux. En se basant sur les essais de désorption réalisés sur le sédiment contaminé dans l'étude expérimentale en laboratoire, on suppose que le mécanisme responsable de la rétention des métaux est un échange ionique. Ainsi, à partir des essais de sorption, une constante de sélectivité a été déterminée pour le zinc, le cadmium et le plomb.

En prenant en compte les observations de terrain, un modèle hydrogéochimique a été élaboré. Ce modèle permet de reproduire l'hydrodynamique du dépôt et la présence de la nappe perchée. Couplé à la chimie, le modèle a permis d'évaluer les temps de transfert entre la nappe perchée et la nappe de la Craie sous-jacente au dépôt. Alors que la nappe perchée a été considérée comme un terme source vis-à-vis des métaux en solution, les matériaux sous-jacents vont jouer le rôle de puits ou de barrière réactive. Ainsi, l'échange ionique entraîne un phénomène de retard, il faudrait ainsi 120 ans au zinc et 150 ans au cadmium pour atteindre la nappe de la Craie. De plus, dans les milieux carbonatés, les carbonates sont susceptibles de contrôler les métaux en solution. Ceci abaisserait d'autant plus les teneurs en solution dans les lixiviats qui percolent au sein des matériaux non contaminés. Par exemple, dans les matériaux non contaminés, les concentrations en solution seraient en équilibre avec la smithsonite ($ZnCO_3$) pour le zinc et l'otavite ($CdCO_3$) pour le cadmium. Quant au plomb, il précipite sous forme de cérusite ($PbCO_3$) et il est adsorbé dans les couches supérieures, sa migration vers le bas du profil reste donc limitée. Les simulations ont été réalisées en considérant un terme source de métaux constant, cependant, cette approximation n'est pas correcte compte-tenu de l'épuisement progressif du stock de métaux disponible. Malgré tout, les quantités en métaux étant très élevées dans ces matériaux, cette approximation était acceptable dans un premier temps. Par ailleurs, une étude fine de la rétention des métaux sous le dépôt contaminé permettrait d'identifier et de quantifier les différents mécanismes impliqués, notamment, la précipitation des carbonates et l'échange ionique sur les argiles. La précipitation d'oxydes est peu probable compte-tenu du potentiel d'oxydo-réduction. Des observations du sédiment en MET et une caractérisation fine des argiles par DRX auraient certainement permis de mettre en évidence les métaux adsorbés ainsi que les phases néoformées comme les carbonates ou les phosphates.

Le suivi de la piézométrie et de la chimie de la nappe de la Craie dans la zone d'étude a confirmé qu'à l'heure actuelle, le dépôt n'a pas d'impact sur la qualité des eaux. L'étude hydrogéologique a mis en évidence que l'écoulement de la nappe, au niveau du site, est localement inversé par rapport à l'écoulement régional et que le gradient hydraulique est faible. L'élaboration d'un modèle de la nappe de la Craie a permis d'évaluer la forme du panache et la distribution des concentrations d'un traceur injecté sous le dépôt au sein de l'aquifère. Compte-tenu du contexte hydrogéologique, la dissémination du traceur serait faible même après deux siècles, le panache restant confiné sous le site, du fait de la dilution par la pluie dans la zone libre de l'aquifère. Cependant, les simulations ont été réalisées en tenant compte du contexte hydrogéologique actuel. Une modification des écoulements ou/et des précipitations pourrait entraîner une nouvelle distribution du panache.

En conclusion, les sédiments peuvent se comporter comme source ou comme puits pour les métaux en raison de leur pouvoir de rétention par échange ionique. Il faut noter que ce mécanisme est réversible. Alors qu'il a, dans un premier temps, le rôle de puits vis-à-vis des métaux qui sont libérés notamment suite à l'oxydation des sulfures. Il peut ensuite être une source de polluant lorsque des solutions non contaminées et minéralisées percolent au sein de ces matériaux.

Vauléon et al. (2001) ont formulé plusieurs recommandations pour la gestion de tels sites par exemple éviter au maximum l'oxydation des sédiments après curage et s'assurer de la présence en quantité suffisante de phases susceptibles d'assurer un pouvoir tampon. On ajoutera, qu'il faut s'assurer que les métaux soient redistribués vers des phases stables plutôt que adsorbés sous forme réversible. Pour cela, il faut favoriser la précipitation de phases secondaires, tels les phosphates qui sont déjà beaucoup utilisés sur les sites et sols pollués.

Bibliographie

- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soils* (2nd ed.). Chapman and Hall.
- Appelo, C. A. J. et D. Postma (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema.
- Arvidson, R. S., I. Ertan, J. Amonette, et A. Luttge (2003). Variation in calcite dissolution rates : a fundamental problem ? *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(9), 1623–1634.
- Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols*. INRA Editions.
- Baize, D. (2000). *Guide des analyses en pédologie* (2nd ed.). INRA Editions.
- Baron, J. (Nov 1991). Interactions des métaux lourds avec des boues d'épuration et les sols, complexation de Cu et Cd par des boues et spéciation dans les solutions de sols. In LCPC (Ed.), *Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées*, Volume EG7, p. 147. Ministère de l'équipement.
- Barthelemy, Y. et M. Noyer (2003). Impact de l'activité industrielle sur la qualité de la nappe de la craie (champs captants du sud de Lille - 59) élaboration d'un modèle de nappe et calage hydrodynamique. Rapport Technique A25371/B, ANTEA.
- Bastet, G., A. Bruand, P. Quentin, et I. Cousin (1998). Estimation des propriétés de rétention en eau des sols à l'aide de fonctions de pédotransfert (FTP) : une analyse bibliographique. *Etude et gestion des sols* 5(1), 7–28.
- Beckett, P. (1989). The use of extractants in studies on trace metal in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Advances in Soil Science* 9, 143–176.
- Benedetti, M. F., C. J. Milne, W. H. V. Riemsdijk, L. K. Koopal, et D. G. Kinniburgh (1995). Metal ion binding to humic substances : application to the non ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* 29, 446–457.
- Benedetti, M. F., W. H. V. Riemsdijk, L. K. Koopal, et D. G. Kinniburgh (1996). Metal ion binding by natural organic matter : from the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60(14), 2503–2513.
- Blanchard, C. (2000). *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*. Thèse, INSA-Lyon.
- Bordas, F. et A. Bourg (2001). Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment. *Water, Air and Soil Pollution* 128, 391–400.
- Brannon, J., T. E. Myers, et B. A. Tardy (1994). Leachate testing and evaluation for freshwater sediments. Rapport technique, US Army Corps of Engineers.
- BRGM (2000). Guide méthodologique : Gestion des sites (potentiellement) pollués. Rapport technique, BRGM Editions.
- Brown, J. et P. Glynn (2003). Kinetic dissolution of carbonates and Mn oxides in acidic water : measurement of in situ field rates and reactive transport modeling. *Applied Geochemistry* 18, 1225–1239.
- Buffle, J., J. W. Kevin, J. Stoll, M. Filella, et J. Zhang (1998). A generalized description of aquatic colloidal interactions : The three-colloidal component approach. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2887–2899.

- Caille, N. (2002). *Mobilité et phytodisponibilité du mercure dans des dépôts de sédiment de curage*. Thèse, ENSAIA - Nancy.
- Calace, C., A. Liberatori, B. M. Petronio, et M. Pietroletti (2001). Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Env. Pollu.* 113, 331–339.
- Calmano, W., J. Hong, et U. Fröstner (1993). Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Tech.* 28(8-9), 223–235.
- Calvet, R. (2003). *Le sol - Propriétés et fonctions*. Dunod.
- Cao, R. X., L. Q. Ma, M. Chen, S. P. Singh, et W. G. Harris (2003). Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Env. Pollu.* 122, 19–28.
- Caous, J. (2003). Impact de l'activité industrielle sur la qualité de la nappe de la craie (champs captants du sud de Lille - 59). Rapport Technique BRGM/52180-FR, BRGM.
- Cauwenberg, P. et A. Maes (1997). Influence of oxydation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 47–57.
- Cauwenberg, P., F. Verdonckt, et A. Maes (1998). Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2 .characterisation of floatated fractions. *Sc. Tot. Env.* 209, 121–131.
- Chen, Y.-X., G.-W. Zhu, G.-M. Tian, et H.-L. Chen (2003). Phosphorus and copper leaching from dredged sediment applied on a sandy loam soil : column study. *Chemosphere* 53(9), 1179–1187.
- Chenu, C. et G. Stotzky (2002). *Interactions between microorganisms and soil particles : An overview*. John Wiley and Sons.
- Choi, H. et M. Corapcioglu (1997). Transport of a non-volatile contaminant in unsaturated porous media in the presence of colloids. *J. of Cont. Hydrol.* 25, 299–324.
- Christensen, T. H. (1984). Cadmium soil sorption at low concentration : effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Wat. air, and Soil Pollution* 21, 105–114.
- Citeau, L., I. Lamy, F. van Oort, et F. Elsass (2001). Nature des sols et nature des colloïdes circulant dans les eaux gravitaires : une étude in situ. *C.R. Acad. Sci.* 332, 657–663.
- Cornu, S. et B. Clozel (2000). Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels : analyse critique. *Etude et Gestion des Sols* 7(3), 179–189.
- Cotter-Howells, J. (1996). Lead phosphate formation in soils. *Environ. Pollu.* 93(1), 9–16.
- Cotter-Howells, J. et S. Caporn (1996). Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Applied Geochemistry* 11, 335–342.
- Crançon, P. (2001). *Migration de l'uranium dans un podzol, rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe : Landes de Gascogne*. Thèse, Univ. Joseph Fournier - Grenoble 1.
- Dames et Moore (1999). Etude de diagnostic sur les sites des dépôts de curage sur le domaine des voies navigables du Nord-Pas-de-Calais. Rapport technique, Dames and Moore.
- Darmendrail, D. (1987). *Filtration géochimique de métaux lors de leur transfert d'une rivière vers une nappe alluviale*. Thèse, Univ. Bordeaux III.
- Dassonville, G., J. Desoignies, H. Holvoet, et G. Waterlot (1964). Données géologiques et hydrogéologiques acquises en 1963 sur le territoire de la feuille topographique au 1/20.000 de Carvin n°20 (n°6). Rapport technique, BRGM.

-
- de Marsily, G. (1994). *Hydrogéologie : comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport de polluants*. Ecole des Mines de Paris.
- Deer, W., R. Howie, et J. Zussman (1962). *Rock-Forming minerals*, Volume 5. Grenn and Co LTD.
- Denaix, L., R. M. Semlali, et F. Douay (2001). Dissolved and colloïdal transport of Cd, Pb and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environ. Pollu.* 113, 29–38.
- Denimal, S. (2001). *Impact des terrils houillers du bassin minier Nord-Pas-de-Calais sur la qualité des eaux de la nappe de la Craie*. Thèse, Univ. Lille 1.
- Denis, M., D. Bernard, K. Vallée, et H. Maillot (2000). Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises. *TSM* (6), 122–134.
- Duchaufour, P. (2001). *Introduction à la science du sol* (6ème ed.). Paris : Dunod.
- Dumat, C., A. Chiquet, D. Goody, E. Aubry, G. Morin, F. Julliot, et M. F. Benedetti (2001). Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bull. Soc. Geol. France* 172(5), xx.
- Espino, A., D. Mallants, M. Vanclooster, et J. Feyen (1995). Cautionary notes on the use of pedotransfer functions for estimating soil hydraulic properties. *Agricultural water management* 29, 235–253.
- European network (1995). *Network on harmonization of leaching/ extraction tests*. European network.
- Evangelou, V. P. (1995). *Pyrite oxydation and its control*. press.
- Fevrier, L. (2001). *Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté - Approche en colonnes de laboratoire*. Thèse, INSA Lyon.
- Fic, M. et M. Isenbeck-Schroter (1989). Batch studies for the investigation of the mobility of heavy metals Cd, Cr, Cu and Zn. *J. Contam. Hydrol.* 4(1), 69–78.
- Gabler, H. (1997). Mobility of heavy metal as function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of geochemical exploration* 58, 185–194.
- Gobeil, C., R. W. Macdonald, et B. Sundby (1997). Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(21), 4667–4654.
- Gommy, C. (1997). *Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu : Application à des sols pollués du nord de la France*. Thèse, Université de Technologie de Compiègne.
- Grosjean, A. (2001). Distribution et remobilisation des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques : mécanismes impliqués. Rapport bibliographique CNRSSP/01/08, CNRSSP.
- Guidry, M. W. et F. T. Mackenzie (2003). Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution : control of pH, distance from equilibrium and temperature on dissolution rates. *Geochem. Cosmochim. Acta* 67(16), 2949–2963.
- Guymon, G. L. (1994). *Unsaturated zone hydrology*. PTR prentice hall.
- Harrison, R. M. et S. J. de Mora (1996). *Introductory chemistry for environmental sciences* (2nd ed.). Cambridge environmental Chemistry series 7. Cambridge University Press.
-

- Hodnett, M. G. et J. Tomasella (2002). Marked differences between van Genuchten soil water-retention parameters for temperate and tropical soils : a new water-retention pedo-transfer functions developd for tropical soils. *Geoderma* 108, 155–180.
- Huerta-Diaz, M. A., A. Tessier, et R. Carignan (1997). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* 13, 213–233.
- Icenhower, J. P. et P. M. Dove (2000). The dissolution kinetics of amorphous silica into chloride solutions : Effects of temperature and ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64(24), 4193–4203.
- Isaure, M. P. (2001). *Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiments de curage contaminés : évolution le long du profil pédologique*. Thèse, Univ. Joseph Fournier - Grenoble 1.
- Jacobs, P. H. et T. D. Waite (2004). The role of aqueous iron(II) and manganese(II) in subaqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. *Chemosphere* 54, 313–324.
- Jardine, P., N. Weber, et J. McCarthy (1989). Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1378–1385.
- Johnson, P. R., N. Sun, et M. Elimelech (1996). Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media : modeling and measurements. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3284–3293.
- Karathanasis, A. D. (1999). Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 830–838.
- Kim, J., G. Buckau, G. Li, H. Duschner, et N. Psarros (1990). Characterization of humic and fulvic acids from gorleben groundwater. *Fresenius J. Analytical Chemistry* 338, 245–252.
- Kruseman, G. P. et N. A. de Ridder (1983). *Analysis and evaluation of pumping test data* (3ème ed.). 11. International institute for land reclamation and improvement ILRI.
- Lagneau, V. (2003). R2D2 - Notice technique et vérification. Rapport Technique LHM/RD/03/05, ENSMP - CIG.
- Lang, F. et M. Kaupenjohann (2003). Effect of dissolved organic matter on the precipitation and mobility of the lead compound chloropyromorphite in solution. *Europ. J. Soil. Sci.* 54, 139–147.
- Lemière, B., J. Seguin, C. L. Guern, D. Guyonnet, et P. Baranger (2001). *Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes*. BRGM.
- Maes, A., J. Tits, G. Mermans, et A. Dierckx (1992). Measurement of the potentially available charge and the dissociation behaviour of humic acid from cobaltihexammine adsorption. *J. Soil Sci.* 43, 669–677.
- Martin-Garin, A., P. van Cappellen, et L. Charlet (2003). Aqueous cadmium uptake by calcite : A stirred flow-through reactor study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(15), 2763–2774.
- MATE (2001). Guide technique relatif aux installations de stockage des déchets inertes. Rapport technique, Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement.
- Matera, V. (2001). *Etude de la mobilité et de la spéciation de l'arsenic dans des sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit*. Thèse, Université de Pau et des pays d'Adour.
- Morel, F. (1983). *Principles of aquatic chemistry*. New York : John Wiley and Sons.
- Mulligan, C. N., R. Yong, et B. F. Gibbs (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater : an evaluation. *Engineering geology* 60(60), 193–207.
- Noble, A. D. et P. J. Randall (1998). Dissolution rates of selected australian gypsum sources. *Australian Journal of Experimental Agriculture* 38, 273–277.

-
- Oste, L., E. Temminghoff, et W. van Riemsdijk (2002). Solid-solution partitioning of organic matter in soils as influenced by an increase in pH or Ca concentration. *Environ. Sci. Technol.* *36*, 208–214.
- Paciolla, M. D., S. Kolla, et S. A. Jansen (2002). The reduction of dissolved iron species by humic acid and subsequent production of reactive oxygen species. *Adv. Env. Res.* *7*(1), 169–178.
- Palache, C., H. Berman, et C. Frondel (1944). *The system of mineralogy* (7th ed.), Volume I. John Wiley and Sons.
- Parsons, M. B., D. K. Bird, M. T. Einaudi, et C. N. Alpers (2001). Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry* *16*, 1567–1593.
- Perdrix, E., I. Poiroux, J. Galloo, et R. Guillermo (1998). Transfert des métaux dans le sol - Migration des métaux en colonne de sol saturé. Rapport technique, ENSM-Douai.
- Pinson, S. (2003). Projet POLD05 - Etude géologique et hydrogéologique sur les champs captant de Lille sud - Acquisition de données. Rapport Technique BRGM/52117-FR, BRGM.
- Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I standardization. *Trends in Analytical Chemistry* *17*(5), 289–298.
- Quevauviller, P., G. Rauret, J.-F. Lopez-Sanche, R. Rubio, A. Ure, et H. Muntau (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sc. Tot. Env.* *205*, 223–234.
- Rauret, G., R. Rubio, et et al. (1989). Optimization of Tessier procedure for metal speciation in river sediments. *International Journal of Analytical Chemistry* *36*, 69–83.
- Rimstidt, J. D. (1997). Quartz solubility at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* *61*(13), 2553–2558.
- Rimstidt, J. D. et H. L. Barnes (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* *44*, 1683–1699.
- Rouy, S. (2004). Etude numérique sur le couplage chimie-transport. Rapport Technique LHM/RD/04/16, ENSMP-CIG.
- Ryan, J. N. et P. M. Gschwend (1990). Colloid mobilization in two atlantic coastal plain aquifers : field studies. *Water Resour. Res.* *26*(2), 307–322.
- Rybicka, E. H., W. Calmano, et A. Breeger (1995). Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals ; an experimental study. *Applied clay science* *9*, 369–381.
- Schaumman, G. E. (1998). Kinetic studies on the dissolution of soil organic matter. In *9th International meeting of the humic substances society*, Technical University of Berlin.
- Schmitt, J. M., S. Huet-Taillanter, et M. Thiry (2002). La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) - II Altération oxydante des scories, hydrochimie, modélisation géochimique, essais de lixiviation et proposition de remédiation. *Bull. Soc. géol. France* *173*(4), 383–393.
- Schmitt, J. M., E. Ledoux, G. Videau, et G. Milville (2001). Drainage acide dans un stockage de stériles miniers : mécanismes, modélisation et retour d'expérience. In *Industrie minière et environnement*, Number 40 in Mémoires des Sciences de la Terre, p. 135–138. Ecole des Mines de Paris.
- Schmitt, J. M. et S. Liorzou (2002). Etude de la représentativité hydrogéochimique des prélèvements dans les forages de contrôle. convention ADEME 0172022, ENSMP-CIG.
-

- Serpaud, B., R. Al-Shukry, M. Casteignau, et G. Matejka (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'Eau* 7, 343–365.
- Sevèq, J.-L. (1986). *Etude expérimentale de la dissolution des minéraux sulfurés en milieu oxydant : application à la prospection minière*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6.
- Shen, Y.-H. (1999). Sorption of humic acid to soil : the role of soil mineral composition. *Chemosphere* 38(11), 2489–2499.
- Sidenko, N. V., R. Gieré, S. B. Bortnikova, F. Cottard, et N. A. Pal'chik (2001). Mobility of heavy metals in self-burning waste heaps of the zinc smelting plant in Belovo, Russia. *J. Geochem. Explor.* 74, 109–125.
- Sigg, L., P. Behra, et W. Stumm (2000). *Chimie des milieux aquatiques* (3ème ed.). Dunod.
- Singh, S., F. Tack, et M. Verloo (1996). Solid-phase distribution of heavy metals affected by single reagent extraction in dredged sediment derived surface soils. *Chemical speciation and bioavailability* 8(1/2), 37–43.
- Singh, S., F. Tack, et M. Verloo (1998). Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air and Soil pollution* 102, 313–328.
- Smedley, P. L. et D. G. Kinniburgh (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17(5), 517–568.
- Soltner, D. (2003). *Les bases de la production végétale* (23e ed.).
- Sparks, D. L. (1995). *Environmental Soil Chemistry*. USA : Academic Press.
- Sparks, D. L. (2001). Elucidating the fundamental chemistry of soils : past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma* 100, 303–319.
- Stephens, S., B. Alloway, A. Parker, J. Carter, et M. Hodson (2001). Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxydation. *Environmental Pollution* 114, 407–413.
- Sternbeck, J. (1997). Kinetics of rhodochrosite crystal growth at 25°C : the role of surface speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61(4), 785–793.
- Sun, N., M. Elimelech, N. Z. Sun, et J. N. Ryan (2001). A novel two-dimensional model for colloid transport in physically and geochemically heterogeneous porous media. *J. Contam. Hydrol.* 49, 173–199.
- Svensson, U. et W. Dreybrodt (1992). Dissolution kinetics of natural calcite minerals in CO₂-water systems approaching calcite equilibrium. *Chemical Geology* 100, 129–145.
- Tack, F., F. Lapauw, et M. Verloo (1997). Determination and fractionation of sulfur in a contaminated dredged sediment. *Talanta* 44, 2185–2192.
- Tack, F. M. G., O. Callewaert, et M. G. Verloo (1996). Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Env. Poll.* 91(2), 199–208.
- Tack, F. M. G., S. P. Singh, et M. G. Verloo (1999). Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments. *Env. Poll.* 106, 107–114.
- Tang, R., Z. J. Henneman, et G. H. Nancollas (2003). Constant composition kinetics study of carbonated apatite dissolution. *Journal of Crystal Growth* 249, 614–624.
- Templeton, D. et al. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. *Pure Appl. Chem.* 72(8), 1453–1470. IUPAC Recommendations 2000.

-
- Tessier, A., P. Campbell, et M. Bisson (1979). Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51(7), 844–851.
- Thiry, M. et F. van Oort (1999). Les phases minérales majeures et mineurs d'une friche industrielle de métallurgie des métaux non-ferreux : état d'altération, évolution géochimique et devenir des métaux polluants du site de Mortagne-du-Nord. *Spéciation des métaux dans le sol Cahier du club CRIN*.
- Tiffreau, C., M. P. Isaure, A. Laboudigue, C. Lors, et F. Marseille (1999). Problématique des sédiments toxiques : Impact sur un sol non pollué du dépôt de sédiments contaminés. Rapport Technique CNRSP/99/35, CNRSP.
- Tillie, B. (1980). *Nappe de la craie du bassin minier du Nord-Pas-de-Calais*. Thèse, Univ. des Sciences et Techniques de Lille.
- Tipping, E. (1993). Modelling ion binding by humic acids. *Colloids and Surfaces* 73, 117–131.
- Ure, A. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sc. Tot. Env.* 178, 3–10.
- USEPA (1999). Understanding variation in partition coefficient, K_d, values. Rapport technique, EPA.
- Vallée, K. (1999). *Le Nickel dans les eaux alimentaires : Application à des champs captant du bassin Artois-Picardie*. Thèse, Univ. Lille 1.
- van Cappellen, P., L. Charlet, W. Stumm, et P. Wersin (1993). A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3505–3518.
- van de Weerd, H., A. Leijnse, et W. H. van Riemsdijk (1998). Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater : effect of nonlinear kinetic interactions. *J. Contam. Hydrol.* 32, 313–331.
- van der Houwen, J. et E. Valsami-Jones (2001). The application of calcium phosphate precipitation chemistry to phosphorous recovery : the influence of organic ligands. *Environ. Technol.* 22, 1325–1335.
- van der Lee, J. (1997). *Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléïdes en présence de colloïdes*. Thèse, Ecole des Mines de Paris.
- van der Lee, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of Chess. Rapport Technique LHM/RD/98/39, ENSMP - CIG.
- van der Lee, J., L. D. Windt, V. Lagneau, et P. Goblet (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers and Geosciences* 29, 265–275.
- van der Sloot, H., R. Comans, et O. Hjelmars (1996). Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *The Science of the Total Environment* 178, 111–126.
- Vauléon, C., C. Tiffreau, et A. Laboudigue (2001). Migration des polluants métalliques : cas d'un dépôt de sédiments contaminé sur un sol non pollué. *La Houille Blanche* 8, 48–52.
- Vereecken, H., J. Maes, J. Feyen, et P. Darius (1989). Estimating the soil moisture retention characteristic from texture, bulk density and carbon content. *Soil Sci.* 148(6), 389–403.
- Wang, F., J. Chen, J. Chen, et F. Forsling (1997). Surface properties of natural aquatic sediments. *Wat. Res.* 31(7), 1796–1800.
- Wang, F., J. Chen, et F. Forsling (1997). Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environ. Sci. Technol.* 31, 48–453.
-

- Wang, W.-Z., M. L. Brusseau, et J. F. Artiola (1997). The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *J. Contam. Hydrol.* *25*, 325–336.
- Warwick, P., A. Hall, V. Pashley, J. V. der Lee, et A. Maes (1999). Zinc and cadmium mobility in podzol soils. *Chemosphere* *38*(10), 2357–2368.
- Wilkin, R. T. et H. L. Barnes (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochem. Cosmochim. Acta* *61*(2), 232–339.
- Windt, L. D., D. Pellegrini, et J. van der Lee (2004). Coupled modeling of cement/claystone interactions and radionuclide migration. *J. Contam. Hydrol.* *68*, 165–182.
- Zachara, J., C. Cowan, et C. Resh (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* *55*, 1549–1562.

Julie LIONS

Étude hydrogéochemique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentations, suivi *in situ* et modélisations

L'entretien des voies navigables nécessite le curage régulier des cours d'eau. Dans les environnements industriels et miniers, les sédiments peuvent être contaminés par divers polluants. Dans le cas où ces derniers s'avèrent être mobiles, l'entreposage des sédiments de curage peut présenter un risque pour l'environnement.

Cette étude a porté sur la caractérisation de la mobilité des métaux et des métalloïdes dans des sédiments mis en dépôt. Dans un premier temps, elle a été menée à l'échelle du laboratoire où des essais de lixiviation, en batch et en colonne, ont mis en évidence que le zinc et le cadmium sont mobilisables. L'interprétation des données a permis de déterminer les principales phases (carbonates, gypse) et les mécanismes (dissolution cinétique, échange ionique) susceptibles de contrôler la solution. Ces hypothèses ont permis d'élaborer un système simplifié du sédiment étudié qui, intégré aux codes géochimiques CHESS et HYTEC, a permis de reproduire l'ensemble des essais expérimentaux. La modélisation a souligné le rôle majeur du calcium en solution, sur la mobilité des métaux disponibles sous forme échangeable (Zn, Cd et Mn).

La mobilité des contaminants inorganiques a également été appréhendée à l'échelle du terrain. Le site étudié, situé dans le Nord-Pas-de-Calais, contient des sédiments fortement contaminés mis en dépôt il y a 30 ans. Cette étape a permis de caractériser les interactions eau/sédiment au sein du matériel entreposé, notamment par des calculs de spéciation. Puis la dissémination des métaux (Pb, Zn et Cd) vers les couches et l'aquifère sous-jacents au dépôt a été évaluée. Pour cela, des essais de sorption ont été réalisés et un suivi de la qualité des eaux de la nappe de la Craie a été mis en place autour et sous le site. Cette phase a été complétée par une phase de modélisation hydrogéochemique qui en prend en compte les écoulements en zone saturée et non saturée et les mécanismes géochimiques tels la précipitation et l'échange ionique. Ainsi, il a été possible d'évaluer que les temps de transfert des métaux, entre le dépôt contaminé et l'aquifère de la Craie, sont très lents. Ceci s'explique notamment par un fort pouvoir de rétention, vis-à-vis des métaux, des couches sous-jacentes au dépôt.

Cette étude a montré que les sédiments contaminés mis en dépôt à l'air libre, sont susceptibles de libérer les métaux qu'ils contiennent. En effet, après leur mise en dépôt, les métaux mobilisés au cours de l'oxydation des sédiments sont rapidement immobilisés sous forme secondaires telles les sulfates, les carbonates, les oxydes mais également sous forme échangeable. Ce mécanisme de rétention est réversible, l'immobilisation des métaux n'est donc pas définitive, mais il contribue cependant à retarder la dissémination des métaux dans l'environnement. Ainsi, à l'heure actuelle, aucune pollution de la nappe phréatique n'a été observée suite à la mise en dépôt de ces sédiments, même fortement contaminés.

Mots clés : transport réactif, modélisation, lixiviation, métaux, échange ionique, sédiments, colonne, géochimie.