

Université de Mons
Faculté Polytechnique de Mons



Etude des équilibres de lixiviation des éléments
traces métalliques dans les sédiments de
dragage pollués

Louise Chenoy

Défense de thèse du 27 août 2019 pour l'obtention du diplôme de Docteur
en Sciences de l'Ingénieur et Technologie

Jury

Prof. Philippe Ancia, Université de Mons (Président)
Dr Hervé Bréquel, Centre Terre et Pierre
Prof. Gilles Colinet, Université de Liège
Prof. André Decroly, Université de Mons
Dr Bénédicte Prélot, Université de Montpellier
Prof. Guy De Weireld, Université de Mons (Co-promoteur)
Prof. Anne-Lise Hantson, Université de Mons (Promotrice)

Résumé

Le dragage des voies navigables est une opération indispensable afin de favoriser le transport fluvial, ce dernier étant sensiblement moins polluant que le transport routier (par la réduction des émissions de CO₂ et NO_x). En Région Wallonne, le passé industriel et la forte urbanisation ont causé la pollution des sédiments par des métaux lourds et divers types de composés organiques. La législation en vigueur considère les sédiments dragués comme des déchets, ces derniers pouvant être valorisés (comme remblais, incorporés dans des matériaux de construction, ...) si les concentrations en polluants ne dépassent pas les valeurs seuils. Dans le cas contraire, les boues de dragage doivent être éliminées en centre d'enfouissement technique, ce qui entraîne des coûts importants, à moins qu'un traitement puisse diminuer suffisamment les teneurs en polluants. A cette fin, différents types de traitements existent, dont un basé sur la séparation granulométrique des différentes fractions des sédiments, mais aucun ne s'est montré efficace pour tous les types de matières et pollutions rencontrées.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est focalisé sur la mise au point et l'étude d'un modèle permettant de simuler les équilibres relatifs à sept éléments traces métalliques (le zinc, le cadmium, le plomb, le cobalt, le cuivre, le chrome et le nickel) dans des échantillons de sédiments. La modélisation a pour but d'améliorer la compréhension des phénomènes responsables du relargage des métaux. De plus, un modèle le plus prédictif possible permettrait d'étudier le relargage/ la rétention des éléments traces dans des scénarios de traitement ou de valorisation des sédiments.

Tout d'abord, trois échantillons correspondant à la fraction limoneuse de trois sédiments prélevés dans les régions de Mons et Charleroi ont été caractérisés du point de vue chimique et minéralogique. Ces échantillons sont issus d'une plateforme de séparation physique des boues de dragage. La lixiviation des éléments traces métalliques a été étudiée lors de tests à l'équilibre en batch, soit à l'eau déminéralisée, soit en fonction du pH.

L'ensemble des informations récoltées a servi à alimenter un modèle « multisurface » simulant les équilibres au sein de la matrice des sédiments. Ce modèle, construit à l'aide du logiciel PHREEQC, prend en compte les phénomènes de dissolution/précipitation et de sorption sur les oxydes de fer et d'aluminium, sur la matière organique et sur les argiles, qui sont les phases considérées comme les plus importantes dans la rétention des éléments traces dans les environnements naturels. La simulation des concentrations relarguées en fonction du pH dans les trois sédiments étudiés a fourni des résultats proches des valeurs expérimentales pour le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre. Le relargage en fonction du pH est moins bien représenté pour le nickel, le cobalt et le chrome.

Afin d'améliorer le caractère prédictif du modèle, un plan d'expériences numérique a été réalisé afin de déterminer, parmi un ensemble de données d'entrées, lesquelles étaient les plus influentes sur les concentrations relarguées simulées. Des essais de sorption en milieu « artificiel », mesurant la sorption du plomb et du zinc sur des phases pures constituant les sédiments ont également été menés et ont permis de compléter ou modifier le modèle pour ces deux éléments.

Enfin, le modèle a été utilisé pour simuler l'effet de différents types de traitement sur les sédiments étudiés. Les résultats montrent que les effets des différents traitements sont variables d'un sédiment à l'autre et d'un métal à l'autre, et que le pH est un facteur déterminant dans l'immobilisation ou non d'un élément. Le modèle mis au point, s'il ne peut prédire de manière absolue les concentrations relarguées, peut donner des tendances utilisables dans la mise au point des traitements et dans les études de risques des scénarios de valorisation.

Summary

In Walloon Region, dredging of waterways is essential in order to improve and promote fluvial transport, this latter being less pollutant than road transport. The industrial past of this region and the urbanization caused the pollution of sediments by heavy metals and various types of organic pollutants. According to the Walloon legislation, dredged sediments are classified as waste materials and may be reused (as foundation materials, for land rehabilitation, ...) if the pollutants concentrations are below the legal limits. If not, dredged sediments must be purified or send to technical landfills, leading to considerable costs.

For the treatment of dredged sediments, various types of processes exist, but none of them was effective for all the types of sediments and pollution encountered. One of these treatments is based on the granulometric separation of the sediments.

In this framework, this PhD research work focused on the development and the study of an equilibrium model able to simulate the partitioning of seven trace metals (zinc, cadmium, lead, cobalt, copper, chromium and nickel) between the solid and the liquid phases in sediments. The modelling aims to improve the comprehension of the phenomena involved in the leaching of metals. Moreover, a good predictive model would allow to study the leaching of the trace metals in various treatment or reuse scenarios.

First, three samples, constituted of the silt fraction (obtained after a physical treatment by size separation) of sediments dredged in the region of Mons and Charleroi, were characterized from a chemical and mineralogical point of view. The leaching of the trace metals was studied with batch leaching tests with demineralized water or in function of pH. The collected data were used as inputs of a "multisurface" model which simulate the equilibria into the sediment's matrix. This model, implemented with PHREEQC software, take into account the dissolution/precipitation reactions, the sorption onto iron and aluminum oxides, organic matter and clay minerals, which are considered

as the more important components retaining the trace metals in natural environments. The simulated leached concentrations of zinc, cadmium, lead and copper were close to the experimental results. The measured leaching of nickel, cobalt and chromium was not so well simulated.

In order to improve the prediction capabilities of the model, a numerical design of experiments was conducted to identify the most influent input parameters on the simulated leached concentrations. Sorption measurements of zinc and lead in “artificial” system, with pure phases constituting natural sediments, were conducted and allowed to complete or modify the model for these two elements.

Finally, the model was used to simulate the effect of various types of treatment on the studied samples of sediment. The results show that the effects vary depending on the sample and on the considered metal, and that the pH is a determining factor in the leaching of elements. The developed model can be used as a tool to evaluate tendencies in metal leaching in various situations (treatments or reuse scenarios) but is not adequate to predict absolute value of concentrations, e.g. for comparison with legal values.

Table des matières

LISTE DES ILLUSTRATIONS.....	XV
LISTE DES TABLEAUX	XXI
LISTE DES ABREVIATIONS	XXIII
REMERCIEMENTS	XXIV
AVANT-PROPOS	XXV
CHAPITRE 1 GENERALITES SUR LES SEDIMENTS DE DRAGAGE, LEUR POLLUTION ET LES TRAITEMENTS ENVISAGEABLES	1
1.1 LA PROBLEMATIQUE DES SEDIMENTS DE DRAGAGE	1
1.2 CONSTITUTION DES SEDIMENTS DE DRAGAGE	6
1.2.1 <i>Caractéristiques physiques.....</i>	6
1.2.2 <i>Caractéristiques chimiques.....</i>	7
1.3 LA POLLUTION DES SEDIMENTS DE DRAGAGE	12
1.3.1 <i>Les éléments traces métalliques.....</i>	12
1.3.2 <i>Les polluants organiques.....</i>	15
1.4 LES MECANISMES DE RETENTION DES ETM DANS LES SEDIMENTS DE DRAGAGE	17
1.4.1 <i>L'adsorption physique</i>	18
1.4.2 <i>L'adsorption chimique</i>	19
1.4.3 <i>La (co)précipitation.....</i>	20
1.5 LES TRAITEMENTS DE DÉPOLLUTION DES SÉDIMENTS DE DRAGAGE	21
1.5.1 <i>Les traitements visant à diminuer les concentrations en ETM.....</i>	22
1.5.2 <i>Les traitements par immobilisation des ETM.....</i>	24
1.6 RÉSUMÉ	26
CHAPITRE 2 CARACTÉRISATION ET ÉVALUATION ENVIRONNEMENTALE DES SÉDIMENTS DE DRAGAGE	27
2.1 LES DIFFÉRENTES MANIÈRES DE CARACTÉRISER LA POLLUTION MÉTALLIQUE DES SÉDIMENTS	27

2.2	CARACTÉRISATION EXPÉRIMENTALE DES SÉDIMENTS DE DRAGAGE ET DE LA MOBILITÉ DES ETM DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL	30
2.2.1	<i>Contenu total en éléments traces métalliques</i>	30
2.2.2	<i>Analyse de la matière organique</i>	31
2.2.3	<i>Analyse minéralogique</i>	34
2.2.4	<i>Extraction des oxydes de fer et d'aluminium</i>	34
2.2.5	<i>Evaluation de la mobilité des ETM</i>	35
2.3	RÉSUMÉ	36
CHAPITRE 3	MODELISATION GEOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT DES ETM DANS LES SEDIMENTS	37
3.1	GÉNÉRALITÉS.....	37
3.2	LOGICIEL DE MODELISATION GEOCHIMIQUE : PHREEQC	40
3.2.1	<i>Principe général du logiciel</i>	40
3.2.2	<i>Spéciation en phase liquide</i>	41
3.2.3	<i>Calcul des coefficients d'activité γ_i</i>	42
3.2.4	<i>Dissolution et précipitation de phases minérales</i>	43
3.2.5	<i>Prise en compte d'une phase gazeuse</i>	44
3.2.6	<i>Prise en compte de l'adsorption sur des surfaces solides</i>	44
3.3	DESCRIPTION DES MODÈLES THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION SUR LES PHASES SOLIDES CONSTITUANT LES SÉDIMENTS	44
3.3.1	<i>Les modèles d'adsorption des métaux sur les oxydes et hydroxydes métalliques (complexation de surface)</i>	44
3.3.2	<i>Les modèles d'adsorption des métaux sur la matière organique</i>	51
3.3.3	<i>Les modèles d'échange ionique sur les argiles</i>	57
3.4	SYNTHÈSE DES MODÈLES UTILISÉS ET DES DONNÉES NÉCESSAIRES.....	58
3.4.1	<i>Données relatives à la spéciation et aux phases minérales</i>	59
3.4.2	<i>Données et hypothèses relatives aux modèles de sorption</i>	60
3.5	RÉSUMÉ	62
CHAPITRE 4	CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES ECHANTILLONS DE SEDIMENTS ET DE LA LIXIVIATION DES METAUX.....	63
4.1	DESCRIPTION GÉNÉRALE DES ÉCHANTILLONS	63
4.2	RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION DES SÉDIMENTS ET DE LA MOBILITÉ DES ETM	65
4.2.1	<i>Caractérisation des échantillons</i>	65
4.2.2	<i>Lixiviation batch à l'eau déminéralisée en cascade</i>	68
4.2.3	<i>Lixiviation en fonction du pH</i>	69
4.3	CONCLUSION	75
CHAPITRE 5	MODÉLISATION DU RELARGAGE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES CONTENUS DANS LES SÉDIMENTS	77
5.1	MÉTHODOLOGIE	77

5.2	RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION.....	84
5.2.1	<i>M2834</i>	85
5.2.2	<i>M4837</i>	89
5.2.3	<i>M5106</i>	93
5.2.4	<i>Discussion</i>	97
5.3	INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES SUR LES RÉSULTATS DU MODÈLE	101
5.3.1	<i>Sensibilité du modèle aux conditions redox</i>	101
5.3.2	<i>Identification des paramètres d'entrées les plus influents au moyen d'un plan d'expériences</i>	105
5.4	CONCLUSION.....	117
CHAPITRE 6 SORPTION DU PLOMB ET DU ZINC EN PRESENCE DE PHASE SOLIDES NATURELLES		119
6.1	DÉMARCHE	119
6.2	SYNTHÈSE DE LA FERRIHYDRITE 2-LINE ET CARACTÉRISATION.....	121
6.3	EXPÉRIENCES D'ADSORPTION	122
6.3.1	<i>Protocole général</i>	122
6.3.2	<i>Résultats et discussion</i>	123
6.3.3	<i>Conclusion sur les essais expérimentaux</i>	132
6.4	MODÉLISATION DES ESSAIS DE SORPTION DU PLOMB ET DU ZINC	132
6.4.1	<i>Modélisation de la sorption du zinc et du plomb sur la ferrihydrite, en présence ou non de calcite</i>	133
6.4.2	<i>Prise en compte de l'illite dans le modèle</i>	139
6.5	CONCLUSION.....	141
CHAPITRE 7 UTILISATION DU MODÈLE EN TANT QU'OUTIL D'ÉVALUATION DE STRATÉGIE DE TRAITEMENT DES SÉDIMENTS POLLUÉS		145
7.1	INTRODUCTION	145
7.2	SIMULATION DU TEST DE LIXIVIATION BATCH EN CASCADE	146
7.3	TRAITEMENT PAR PHOSPHATATION (PROCÉDÉ NOVOSOL®).....	152
7.4	TRAITEMENT PAR AJOUT DE CHAUX	157
7.5	AMENDEMENT AVEC DES OXYDES MÉTALLIQUES	161
7.6	CONCLUSION.....	163
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		165
RÉFÉRENCES		169
ANNEXE A PROTOCOLES DÉTAILLÉS UTILISÉS POUR LA CARACTÉRISATION DES SÉDIMENTS		187
A.1	MESURE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES PAR LA MÉTHODE U.S. EPA 3050	187
A.2	FRACTIONNEMENT DE LA MATIÈRE ORGANIQUE	187
A.2.1	<i>Préparation de la résine DAX-8</i>	187

A.2.2	<i>Détermination de la teneur en acides humiques (AH), acides fulviques (AF) et carbone organique hydrophile (Hy) dans les solides</i>	188
A.3	EXTRACTION DES OXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM.....	189
A.3.1	<i>ISO 12782-partie 1 : extraction des oxydes/hydroxydes de fer amorphes à l'acide ascorbique</i>	189
A.3.2	<i>ISO 12782-partie 2 : extraction des oxydes/hydroxydes de fer cristallins avec le dithionite</i>	190
A.3.3	<i>ISO 12782-partie 3 : extraction des oxydes d'aluminium avec l'acide oxalique</i>	190
A.3.4	<i>Extraction des (hydr)oxydes de fer amorphes et cristallins par la méthode CBD (Mehra et Jackson, 1960)</i>	191
A.4	TEST DE LIXIVIATION EN BATCH.....	191
A.5	TEST DE LIXIVIATION EN FONCTION DU PH	192
A.5.1	<i>Réalisation du test préliminaire pour évaluer le pouvoir tampon du sédiment</i>	192
A.5.2	<i>Réalisation du test</i>	193
ANNEXE B	TECHNIQUES INSTRUMENTALES UTILISEES	195
B.1	SPECTROMETRIE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (ICP-AES)	195
B.2	ANALYSEUR DE CARBONE ET CALCIMETRIE	196
B.3	SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE (HACH DR-2800).....	198
ANNEXE C	BASE DE DONNEES UTILISEE POUR LA MODELISATION	199
ANNEXE D	RESULTATS DETAILLES	203
D.1	SPECTRES DRX DES TROIS ECHANTILLONS.....	204
D.2	LIXIVIATION EN BATCH A L'EAU DEMINERALISEE	207
D.3	LIXIVIATION EN FONCTION DU PH	210
D.3.1	<i>Echantillon M2834</i>	210
D.3.2	<i>Echantillon M4837</i>	214
D.3.3	<i>Echantillon M5106</i>	218
ANNEXE E	EXEMPLE DE FICHER D'ENTREE POUR LES SIMULATIONS DU RELARGAGE EN FONCTION DU PH	222
ANNEXE F	PLAN D'EXPERIENCES	233
F.1	MATRICE DU PLAN D'EXPERIENCES.....	233
F.2	CONFUSIONS ENTRE LES INTERACTIONS D'ORDRE 2	234
F.3	ESTIMATION DES EFFETS DES FACTEURS.....	234
ANNEXE G	ETUDE DE LA SORPTION DU PLOMB ET DU ZINC SUR DES PHASES PURES	235
G.1	PROTOCOLE COMPLET DE LA SYNTHESE DE LA FERRIHYDRITE 2-LINE	235

G.2	PROTOCOLE POUR LES EXPERIENCES DE SORPTION	235
G.3	EXEMPLE DE FICHIER D'ENTREE PHREEQC POUR LA MODELISATION DE LA RETENTION DU ZINC ET DU PLOMB SUR DES PHASES PURES.....	237
ANNEXE H	RESULTATS DETAILLES RELATIFS AU CHAPITRE 7	243

Liste des illustrations

Figure 1.1: Carte des voies navigables wallonnes dans leur contexte international [3]	2
Figure 1.2: Schéma reprenant les différentes voies possibles pour la gestion des sédiments dragués en fonction de leur teneur en polluants, d'après les dispositions relatives à l'AGW du 30/11/1995 sur les boues de dragage et à l'AGW du 14/06/2001 sur les déchets.....	3
Figure 1.3: Pourcentages médians des fractions granulométriques correspondant aux limons, aux sables et aux argiles, pour les sédiments de Région Wallonne et de différentes régions françaises [20]	7
Figure 1.4 : Schéma de la structure des minéraux argileux (d'après [24])	9
Figure 1.5: Modèle de la structure des acides humiques et fulviques [33].....	11
Figure 1.6 : Structure de quelques HAP parmi les 16 prioritaires de l'US-EPA.....	16
Figure 1.7: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [34]	17
Figure 1.8: Représentation de la fixation de cations sur une surface chargée négativement et des différentes zones d'influence de la charge de surface [54]	19
Figure 1.9: Représentation schématique de la physisorption (à gauche), de la chimisorption (au centre), ainsi que du phénomène de précipitation de surface (à droite) [60]	20
Figure 1.10: Schéma du traitement des sédiments par le procédé SOLINDUS (image CTP [70])	24
Figure 2.1: Illustration de la pertinence du test de lixiviation en fonction du pH pour estimer le relargage du Cd dans différentes situations [93]	29
Figure 2.2: Schéma du protocole pour le fractionnement de la matière organique solide [94]. Hy= fraction « carbone organique hydrophile » (totale, extractible dans NaOH ou HCl), HON=fraction « carbone organique neutre hydrophobe », FA=acides fulviques, HA=acides humiques	33
Figure 3.1: Principe de la modélisation multisurface et données d'entrées principales : exemple de la spéciation du cuivre [98]	39
Figure 3.2: Représentation schématique de la double couche électrique de Gouy-Chapman à la surface d'un oxyde de fer [133].....	45
Figure 3.3 : Représentations schématiques de la double couche électrique comme utilisé dans les modèles à capacité constante (CCM-à gauche) et de la double couche diffuse (DLM-à droite) [133].....	46

Figure 3.4: Représentations schématiques de la double couche comme utilisées dans les modèles de la triple couche (TLM-à gauche) et dans le modèle CD-MUSIC (à droite) [133]	47
Figure 3.5 : Synthèse des modèles utilisés	59
Figure 4.1 : Localisation des sites de prélèvements des échantillons étudiés	64
Figure 4.2 : Granulométrie de la fraction limoneuse des échantillons M2834, M4837, et M5106 (avant flottation pour le M5106)	65
Figure 4.3: Concentrations relarguées expérimentales des sept ETM étudiés, contenu pseudo-total et limite de quantification (LQ) de l'analyse par ICP-AES pour chaque ETM; comparaison des trois échantillons M2834, M4837 et M5106	71
Figure 4.4 : Concentrations relarguées (en mg.kg ⁻¹ de matière sèche) des éléments majeurs et limite de quantification de l'analyse ICP-AES ; comparaison des trois échantillons M2834, M4837 et M5106	72
Figure 4.5: Evolution de la concentration relarguée des anions principaux en fonction du pH pour les échantillons M2834, M4837 et M5106	74
Figure 4.6 : Concentration de carbone organique dissous mesurée lors du test de lixiviation en fonction du pH, pour les trois échantillons M2834, M4837 et M5106	74
Figure 5.1: Concentrations expérimentales de carbone organique dissous en fonction du pH pour l'échantillon M2834 (carrés rouges : essai n°1, points noirs : essais n°2, triangles verts : essai n° 3) et polynôme d'interpolation utilisé dans le modèle.....	80
Figure 5.2 : Concentrations expérimentales de carbone organique dissous en fonction du pH pour l'échantillon M4837 (carrés rouges : essai n°1, points noirs : essais n°2, triangles verts : essai n° 3) et polynôme d'interpolation utilisé dans le modèle.....	81
Figure 5.3 : Concentrations expérimentales de carbone organique dissous en fonction du pH pour l'échantillon M5106 (carrés rouges : essai n°1, points noirs : essais n°2, triangle vert : essai n° 3) et polynôme d'interpolation utilisé dans le modèle	81
Figure 5.4: Concentration expérimentale et simulée de Zn et Si relarguée à partir de l'échantillon M2834 en fonction du pH; en rouge modèle sans Zn ₂ SiO ₄ , en noir modèle avec Zn ₂ SiO ₄	83
Figure 5.5 : Concentration expérimentale et simulée de Zn et Si relarguée à partir de l'échantillon M5106 en fonction du pH; en rouge modèle sans Zn ₂ SiO ₄ , en noir modèle avec Zn ₂ SiO ₄ , en vert modèle avec une quantité limitée de Zn ₂ SiO ₄	83
Figure 5.6: Relargage des ETM de l'échantillon M2834: comparaison des valeurs simulées par les différents modèles avec les résultats expérimentaux, LQ=limite de quantification ;HFO=hydrated ferric oxide ;MO=matière organique.....	85
Figure 5.7 : Relargage des ions majeurs de l'échantillon M2834 en fonction du pH : comparaison des valeurs mesurées et simulées. LQ=limite de quantification.....	86
Figure 5.8: Répartition (en %) des ETM dans la phase solide du M2834 en fonction du pH	87
Figure 5.9 : Répartition des ETM dans la phase liquide en fonction du pH lors de la lixiviation de l'échantillon M2834	88
Figure 5.10 : Relargage des ETM de l'échantillon M4837: comparaison des valeurs simulées par le modèle « complet » avec les résultats expérimentaux. LQ=limite de quantification	89

Figure 5.11 : Relargage des ions majeurs de l'échantillon M4837 en fonction du pH : comparaison des valeurs mesurées et simulées. LQ=limite de quantification.....	90
Figure 5.12 : Répartition des ETM dans la phase solide de l'échantillon M4837 en fonction du pH	91
Figure 5.13 : Fractionnement des ETM dans la phase liquide en fonction du pH pour l'échantillon M4837.....	92
Figure 5.14 : Relargage des ETM de l'échantillon M5106: comparaison des valeurs simulées par le modèle « complet » avec les résultats expérimentaux. LQ=limite de quantification	93
Figure 5.15 : Relargage des ions majeurs de l'échantillon M5106 en fonction du pH : comparaison des valeurs mesurées et simulées. LQ=limite de quantification.....	94
Figure 5.16 : Répartition des ETM dans la phase solide de l'échantillon M5106 en fonction du pH	95
Figure 5.17 : Fractionnement des ETM dans la phase liquide en fonction du pH pour l'échantillon M5106.....	96
Figure 5.18 : Influence du potentiel redox sur la simulation du relargage du Co, du Cr et du Mn du sédiment M2834.....	103
Figure 5.19 : Résultats expérimentaux et simulés du relargage des ETM du sédiment M2834, avec surface spécifique des oxydes=600 et 900 m ² .g ⁻¹	116
Figure 6.1 : Spectre DRX obtenu pour la ferrihydrite synthétisée (a) et spectres publiés par Drits <i>et al.</i> [205] pour la ferrihydrite 2-line et 6-line (b)	122
Figure 6.2 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (échelle logarithmique).....	124
Figure 6.3 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (zoom sur la gamme de pH 4-10)	125
Figure 6.4 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (échelle logarithmique)	127
Figure 6.5 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (zoom sur la gamme de pH 2-10)	127
Figure 6.6 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-SiO ₂ , en mélange ou non avec le plomb (échelle logarithmique)	128
Figure 6.7 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-SiO ₂ , en mélange ou non avec le plomb (zoom sur la gamme de pH 4-10)	129
Figure 6.8 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison de l'influence de la calcite suivant que le Zn soit seul ou en mélange	130
Figure 6.9 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-SiO ₂ , en mélange ou non avec le zinc (zoom sur la gamme de pH 2-10)	130

Figure 6.10 : pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-SiO ₂ , en mélange ou non avec le zinc (échelle logarithmique)	131
Figure 6.11 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison de l'influence de la calcite suivant que le plomb soit seul ou en mélange (échelle logarithmique)	132
Figure 6.12 : Pourcentage en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-CaCO ₃ ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés. PS=précipitation de surface	134
Figure 6.13 : Pourcentage en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-CaCO ₃ ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique	135
Figure 6.14 : Pourcentage en plomb restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-CaCO ₃ ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés.....	136
Figure 6.15 : Pourcentage en plomb restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-CaCO ₃ ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique	137
Figure 6.16 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-Pb-HFO et Zn-Pb-HFO-SiO ₂ ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique	137
Figure 6.17 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-Pb-HFO et Zn-Pb-HFO-SiO ₂ ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés.....	138
Figure 6.18 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés.....	138
Figure 6.19 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique	139
Figure 6.20 : Pourcentage en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite et de l'illite ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés.....	140
Figure 6.21 : Pourcentage en plomb restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite et de l'illite ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés.....	140
Figure 6.22 : Concentration relarguée de Zn et de Pb des trois sédiments étudiés en fonction du pH, comparaison des résultats simulés (modèle initial et modèle amélioré) et des concentrations expérimentales	142
Figure 6.23 : Répartition en phase solide du Pb et du Zn pour le modèle modifié.....	143

Figure 7.1 : Lixiviation à l'eau déminéralisée (trois lixiviations batch successives) de l'échantillon M2834- comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés pour les trois étapes du test, ainsi que pour les concentrations relarguées cumulées	149
Figure 7.2 : Lixiviation à l'eau déminéralisée (trois lixiviations batch successives) de l'échantillon M4837- comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés pour les trois étapes du test, ainsi que pour les concentrations relarguées cumulées	150
Figure 7.3 : Lixiviation à l'eau déminéralisée (trois lixiviations batch successives) de l'échantillon M5106- comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés pour les trois étapes du test, ainsi que pour les concentrations relarguées cumulées	151
Figure 7.4 : Comparaison des concentrations cumulées relarguées simulées des sédiments phosphatés et des sédiments non traités. Numéros (1), (2), (3) correspondent à 3% en acide phosphorique et aux trois situations de contact avec l'air dans l'ordre présenté ci-dessus ; (4), (5), (6) idem mais avec 7% d'acide.....	155
Figure 7.5 : Influence du % en acide phosphorique sur le relargage des ETM dans les trois échantillons de sédiment (après mise à l'équilibre avec le CO ₂ atmosphérique)	156
Figure 7.6 : Quantités de Zn, Pb, Cd et Cu relarguées cumulées lors du test de lixiviation à l'eau ultrapure (trois lixiviations batch L/S=10 successives), pour le sédiment brut et avec ajout de chaux	160
Figure 7.7 : Comparaison des quantités relarguées cumulées par trois lixiviations batch à l'eau successives, pour les trois sédiments étudiés avec différentes quantités d'amendement	162

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Valeurs limites spécifiées par l'AGW du 30/11/1995 [4]	4
Tableau 1.2 : Classification granulométrique des sédiments [19].....	6
Tableau 1.3: Composition (en %) moyenne des substances humiques des sols [32]	11
Tableau 3.1: Caractéristiques des hydroxydes de fer et d'aluminium dans le modèle de Dzombak et Morel [126]	49
Tableau 3.2: Constante de complexation des cations et anions considérés dans ce travail, pour le modèle de complexation de surface sur les oxydes de fer	50
Tableau 3.3 : Paramètres généraux du modèle VI pour les acides humiques et fulviques.	56
Tableau 3.4 : Paramètres spécifiques du modèles VI pour les métaux pris en compte dans le cadre de cette étude	56
Tableau 4.1: Principales caractéristiques des échantillons M2834, M4837 et M5106. Les résultats exprimés par unité de masse le sont par rapport à la matière sèche. Pour les ETM, les valeurs en gras dépassent les TS et les valeurs en italiques et soulignées les TMA.	67
Tableau 4.2: Analyse semi-quantitative du contenu argileux des échantillons	67
Tableau 4.3: Quantités cumulées des ETM relargués lors du test de lixiviation en batch (3 étapes). Les valeurs en gras dépassent les quantités maximales lixiviée spécifiée dans l'AGW.....	69
Tableau 4.4 : Maximum relargué (en % par rapport au contenu pseudo-total) pour les ETM étudiés.....	70
Tableau 5.1 : Liste des phases minérales contrôlant la solubilité des différents éléments, présentes au pH initial (x) ou précipitées lors des simulations à d'autres valeurs de pH (p)82	
Tableau 5.2 : Valeurs du $RMSE_{log}$ pour les 7 ETM étudiés, pour les échantillons M2834, M4837 et M5106, dans la gamme de pH 2-12. Les valeurs en gras entre parenthèses sont celles calculées dans l'intervalle de pH 5-9.....	101
Tableau 5.3: Facteurs inclus dans le plan d'expériences et leurs niveaux haut et bas	108
Tableau 5.4: Effet des facteurs influents sur les différentes réponses du modèle PHREEQC pour la simulation à pH=5,7, et comparaison des valeurs max. et min. obtenues lors du plan d'expériences avec les résultats du modèle initial et les résultats expérimentaux. Toutes les concentrations sont en $mg.kg^{-1}$. 4 signes=effet entre 100% et 75% de l'effet le plus important, 3 signes entre 75 et 50%, 2 signes entre 50 et 25% et 1 signe entre 25 et 10%, les paramètres dont l'effet est inférieur à 10% du plus influent ne sont pas repris.	110

Tableau 5.5 : Effet des facteurs influents sur les différentes réponses du modèle PHREEQC pour la simulation à pH=7,5 (pH naturel), et comparaison des valeurs max et min obtenue lors du plan d'expériences avec les résultats du modèle initial et les résultats expérimentaux. Toutes les concentrations sont en mg.kg ⁻¹ . 4 signes=effet entre 100% et 75% de l'effet le plus important, 3 signes entre 75 et 50%, 2 signes entre 50 et 25% et 1 signe entre 25 et 10%, les paramètres dont l'effet est inférieur à 10% du plus influent ne sont pas repris.	111
Tableau 5.6 : Effets des facteurs influents sur les différentes réponses du modèle PHREEQC pour la simulation à pH=8,5, et comparaison des valeurs max et min obtenue lors du plan d'expériences avec les résultats du modèle initial et les résultats expérimentaux. Toutes les concentrations sont en mg.kg ⁻¹ . 4 signes=effet entre 100% et 75% de l'effet le plus important, 3 signes entre 75 et 50%, 2 signes entre 50 et 25% et 1 signe entre 25 et 10%, les paramètres dont l'effet est inférieur à 10% du plus influent ne sont pas repris.	111
Tableau 5.7 : Résumé d'extraction des oxydes de fer amorphes et de la détermination de leur surface spécifique pour les trois échantillons de sédiments.....	114
Tableau 6.1: Rappel des caractéristiques de l'échantillon M2834 et concentrations retenues pour les essais de sorption du zinc et du plomb.....	120
Tableau 6.2: Liste des essais réalisés concernant la sorption du zinc en présence de différentes phases solides	124
Tableau 6.3 : Liste des essais réalisés concernant la sorption du plomb en présence de différentes phases solides	126
Tableau 6.4 : Liste des essais réalisés concernant la sorption du plomb et du zinc en mélange en présence de différentes phases solides	128
Tableau 6.5: Valeurs du RMSE _{log} pour le Zn et le Pb, pour les échantillons M2834, M4837 et M5106, dans la gamme de pH 2-12. Les valeurs en gras entre parenthèses sont celles calculées dans l'intervalle de pH 5-9.....	141
Tableau 7.1 : Valeurs de pH obtenues par simulation et expérimentales	146
Tableau 7.2: Liste des phases minérales supplémentaires prises en compte pour la simulation du traitement par phosphatation	154
Tableau 7.3: Composition de l'amendement issu de l'exploitation de la bauxite [76]	161

Liste des abréviations

AF	Acide(s) Fulvique(s)
AGW	Arrêté du Gouvernement Wallon
AH	Acide(s) Humique(s)
CCM	Constant Capacitance Model
CEC	Capacité d'échange cationique
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
CTP	Centre Terre et Pierre
DLM	Double Layer Model
EDTA	Acide Ethylène Diamine Tétra Acétique
ETM	Eléments Traces Métalliques
FEP	Fluorinated ethylene propylene
GC-FID	Gaz Chromatography-Flame Ionization Detector
GTLM	Generalized Two Layer Model
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HDPE	High Density PolyEthylene
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
INERIS	Institut National de l'Environnement industriel et des RISques
INISMA	Institut Interuniversitaire des Silicates, Sols et Matériaux
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
M.S.	Matière Sèche
MOD	Matière Organique Dissoute
TLM	Triple Layer Model
TMA	Teneur Maximale Admissible
TS	Teneur de Sécurité
US-EPA	United States Environmental Protection Agency

Remerciements

Après ces (nombreuses) années de thèse, je suis heureuse de pouvoir exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble des personnes qui ont contribué à la concrétisation de ce chapitre important de ma vie professionnelle.

Je tiens ainsi vivement à remercier ma promotrice de thèse, le Professeur Anne-Lise Hantson, ainsi que le Professeur Guy De Weireld, co-promoteur de cette thèse, pour m'avoir guidé, encouragé et conseillé tout au long de ce travail, ainsi que pour leur relecture attentive de ce manuscrit.

Un tout grand merci également aux Professeurs Philippe Ancia et André Decroly, ainsi qu'à Hervé Bréquel du Centre Terre et Pierre d'avoir suivi ce travail au cours de ces dernières années lors des différentes réunions de comité d'accompagnement de thèse ; à Bénédicte Prélôt de l'université de Montpellier et au Professeur Gilles Colinet de l'Université de Liège d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse ; au Professeur Michel De Meyer, aujourd'hui à la retraite, d'avoir suivi ce travail dans ses débuts.

Je n'oublie évidemment pas de remercier du fond du cœur les très nombreux membres passés ou présents du service de Génie des Procédés chimiques et biochimiques avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et passer de très bons moments et de mémorables parties de cartes ces huit dernières années : Aldo, Julien, Claire, Hana, Joëlle, Cristiana, Marie-Eve, Robin, Guillaume, Julian, Charlotte, Corneille, Henri, Michel, Christelle, Liza, Amaury... et tous les autres dont j'ai croisé la route à l'UMONS.

Enfin, merci à mon mari d'être là depuis toutes ces années, pour son soutien et pour ses conseils, et merci à mes enfants, sans qui j'aurais eu beaucoup trop de temps pour stresser...

Avant-propos

Les sédiments retirés du fond des cours d'eau constituent un volume de matière conséquent à gérer, cette gestion étant plus complexe dans le cas de sédiments pollués. La problématique des sédiments pollués se présente particulièrement dans les régions fortement industrialisées et notamment en Région Wallonne, région présentant une forte densité de voies navigables. Le passé industriel de la région et la forte urbanisation ont causé une pollution importante des sédiments tant par des éléments traces métalliques (ETM) que par des polluants organiques. L'évolution de la législation dans les années 1990 relative à la gestion de ces boues a causé un important ralentissement des opérations de dragage et a accentué l'accumulation de sédiments à tel point que la navigation a été entravée sur certains cours d'eau. Afin de rétablir le gabarit des différentes voies d'eau et ainsi favoriser le transport fluvial dans le cadre des plans de mobilité et de réduction des gaz à effet de serre, les autorités compétentes se retrouvent face à un défi de taille pour draguer et éliminer ou valoriser les sédiments. Les sédiments pollués posent particulièrement problème puisque leur enfouissement est très contraignant techniquement et donc coûteux. Leur valorisation après dépollution est une option envisageable, le problème étant que les traitements existants ne fonctionnent pas systématiquement pour les différents types de sédiments rencontrés et pour tous les types de pollution. Compte tenu des aspects économiques et environnementaux, les traitements physiques visant à séparer les fractions fines plus polluées des fractions de granulométrie plus importante constituent une voie intéressante puisque le volume de sédiment à dépolluer ou éliminer par la suite serait sensiblement réduit.

Cette thèse a pour objet l'étude du relargage de sept ETM (Zn, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb) de la fraction limoneuse de sédiments de dragage (issue d'une installation de traitement par tri granulométrique) avec comme objectif de construire un modèle prenant en compte les différents mécanismes de rétention des ETM afin de représenter au mieux leur lixiviation à partir de la

matrice sédimentaire. Le modèle obtenu pourrait alors être utilisé dans un but de compréhension des phénomènes se produisant en situation de traitement ou de valorisation des sédiments. Un traitement donné pourrait alors être optimisé, et les risques environnementaux liés à la réutilisation d'un sédiment évalués.

La méthodologie retenue pour la construction du modèle se base sur une méthodologie précédemment employée dans la littérature pour d'autres types de matériaux (déchets, sols pollués, ...). Il s'agit d'une approche mécanistique, utilisant des modèles thermodynamiques pour lesquels des paramètres sont connus pour un large ensemble d'espèces chimiques, afin de représenter la sorption des ETM sur les différentes phases solides des sédiments (matière organique, hydroxydes, argiles). Ce modèle « multisurface » ou « *assemblage model* » fait l'hypothèse que la sorption des ETM dans le sédiment est la somme de la rétention sur chaque phase prise séparément et que le comportement des éléments dans un système complexe peut être représenté par des modèles paramétrés à partir d'expériences sur des systèmes simples (un seul adsorbant). Les résultats du modèle ne sont pas « calés » sur les observations expérimentales, afin de garder l'aspect prédictif et de pouvoir appliquer le modèle dans différentes conditions : sédiment de composition différente, changement de pH, de force ionique, ...

La première partie de ce manuscrit est consacrée à une étude bibliographique relative à la problématique des sédiments de dragage pollués : le contexte général est développé, ainsi que la description de la composition des sédiments et des polluants rencontrés, des mécanismes de rétention des ETM et des traitements de dépollution pouvant être appliqués (chapitre 1). Les méthodes utilisées pour la caractérisation des sédiments dans le cadre de ce travail sont ensuite explicitées (chapitre 2), ainsi que la théorie relative aux différents modèles thermodynamiques utilisés (chapitre 3).

La seconde partie concerne l'étude expérimentale de la fraction limoneuse de trois échantillons de sédiments et la modélisation du relargage des ETM à l'aide du modèle géochimique. Dans le chapitre 4, les résultats de la caractérisation des échantillons et de la lixiviation des ETM sont présentés. Les sédiments étant un matériau relativement hétérogène, chaque expérience a été réalisée en triplicat afin d'évaluer l'incertitude liée au processus d'échantillonnage. Le chapitre 5 détaille la méthodologie utilisée pour simuler la lixiviation des ETM, et présente les résultats de la modélisation du relargage des ETM des échantillons étudiés en fonction du pH. Dans un souci

d'amélioration du modèle, l'influence d'un ensemble de paramètres parmi toutes les données d'entrée est ensuite estimée par un plan d'expériences, afin de cerner quelles hypothèses ou données ont le plus d'effet sur les résultats du modèle. Dans le chapitre 6, des expériences mettant en œuvre des phases naturelles simples et bien caractérisées constitutives des sédiments, ainsi que du zinc et du plomb ont été mises en œuvre afin de valider l'utilisation des modèles d'adsorption utilisés et d'identifier les pistes d'amélioration possible du modèle.

Enfin, dans le chapitre 7, le modèle développé au chapitre 5 est utilisé afin d'évaluer l'efficacité de trois types de traitements sur les trois échantillons de sédiments étudiés dans le cadre de ce travail. Cela illustre l'intérêt de posséder un modèle reproduisant le plus fidèlement le comportement des sédiments.

Chapitre 1 **Généralités sur les sédiments de dragage, leur pollution et les traitements envisageables**

1.1 La problématique des sédiments de dragage

Le dépôt de sédiments dans les fleuves, les canaux et les zones côtières (estuaires et ports) est un phénomène naturel lié au transport de particules solides par les cours d'eau. Les activités humaines ont au fil du temps modifié considérablement les conditions hydrodynamiques des voies d'eau et zones côtières par la construction de nombreux ouvrages d'art (barrages, digues, ...) et aménagement de ports. Cela a entraîné l'accumulation de sédiments dans des zones utilisées pour des activités économiques et la nécessité croissante de recourir au dragage. En effet, une trop grande accumulation de sédiments entrave la navigation en limitant le gabarit des bateaux pouvant circuler. En plus de limiter les risques de crues, le dragage permet également de maintenir une bonne qualité de l'eau en retirant directement les polluants du milieu et la matière organique en décomposition [1]. Après leur enlèvement, les sédiments ont de tout temps été utilisés pour fertiliser les champs, pour renforcer les berges, ou comme matériaux de construction dans les digues ou la création de terre-pleins.

Cependant, depuis la révolution industrielle, les activités humaines ont entraîné le rejet de nombreuses substances chimiques dangereuses dans l'environnement et notamment dans les eaux de surface. Du fait de leurs propriétés, les sédiments ont tendance à accumuler les polluants. Depuis la dernière partie du XX^{ème} siècle, la prise de conscience environnementale a conduit à une réflexion sur la gestion des sédiments et particulièrement des sédiments contaminés. Ces sédiments pollués posent particulièrement problème dans les zones industrialisées possédant un réseau hydrographique dense, ce qui est le cas de la Belgique et notamment de la Région Wallonne.

La Région Wallonne compte en effet près de 460 km de voies navigables, dont l'entretien incombe à la direction générale opérationnelle de la mobilité et des voies hydrauliques (DG02). Cet entretien implique le dragage régulier des cours d'eau afin de maintenir la navigabilité. Le transport fluvial est d'ailleurs de plus en plus promu par les pouvoirs publics, étant moins polluant que le transport par route et permettant de désencombrer les routes wallonnes. De plus, les voies navigables wallonnes constituent un carrefour essentiel dans le réseau européen comme le montre la figure 1.1. Jusqu'au début des années 1990, les sédiments étaient dragués régulièrement et « simplement » mis en dépôt à proximité des voies d'eau [2].

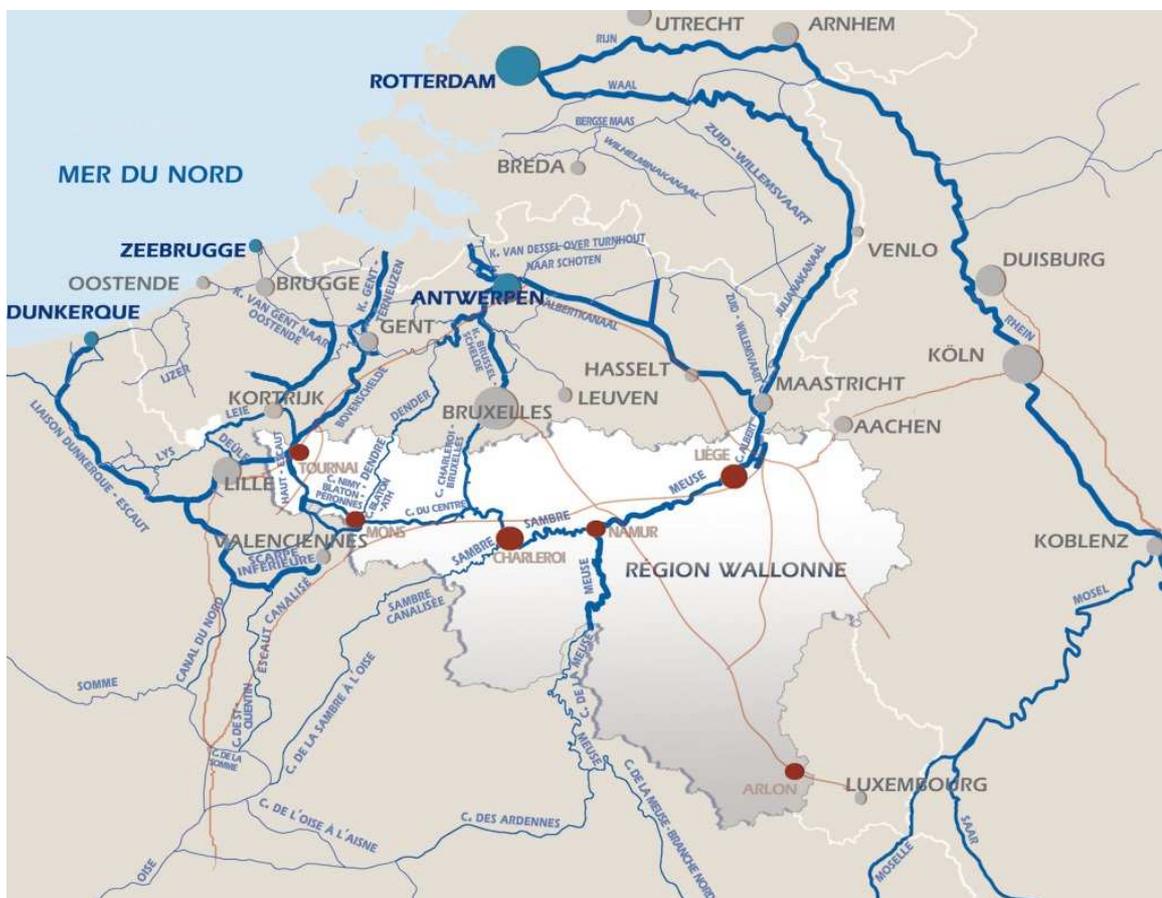


Figure 1.1: Carte des voies navigables wallonnes dans leur contexte international [3]

Cependant, depuis l'Arrêté du Gouvernement Wallon (AGW) du 30/11/1995 [4] les boues de dragage sont considérées comme des déchets et doivent être traitées avant d'être valorisées ou éliminées. La possibilité de valorisation de certaines boues de dragage a été fixée par l'AGW du 14/06/2001 qui vise à favoriser la valorisation de certains déchets [5].

L'AGW du 30/11/1995 a introduit une classification des sédiments dragués en deux catégories, A et B, suivant les concentrations de polluants (métaux lourds et/ou polluants organiques) qu'ils contiennent ou relarguent. Comme cela est illustré par la figure 1.2, les deux valeurs seuil retenues sont la teneur maximale admissible (TMA) et la teneur de sécurité (TS). Si tous les contaminants présentent une concentration inférieure à la TMA, le sédiment est classé en catégorie A et peut être valorisé après déshydratation, par exemple en génie civil. En l'absence de voie de valorisation possible, le sédiment peut être entreposé transitoirement en centre de regroupement et/ou éliminé en centre d'enfouissement technique (CET).

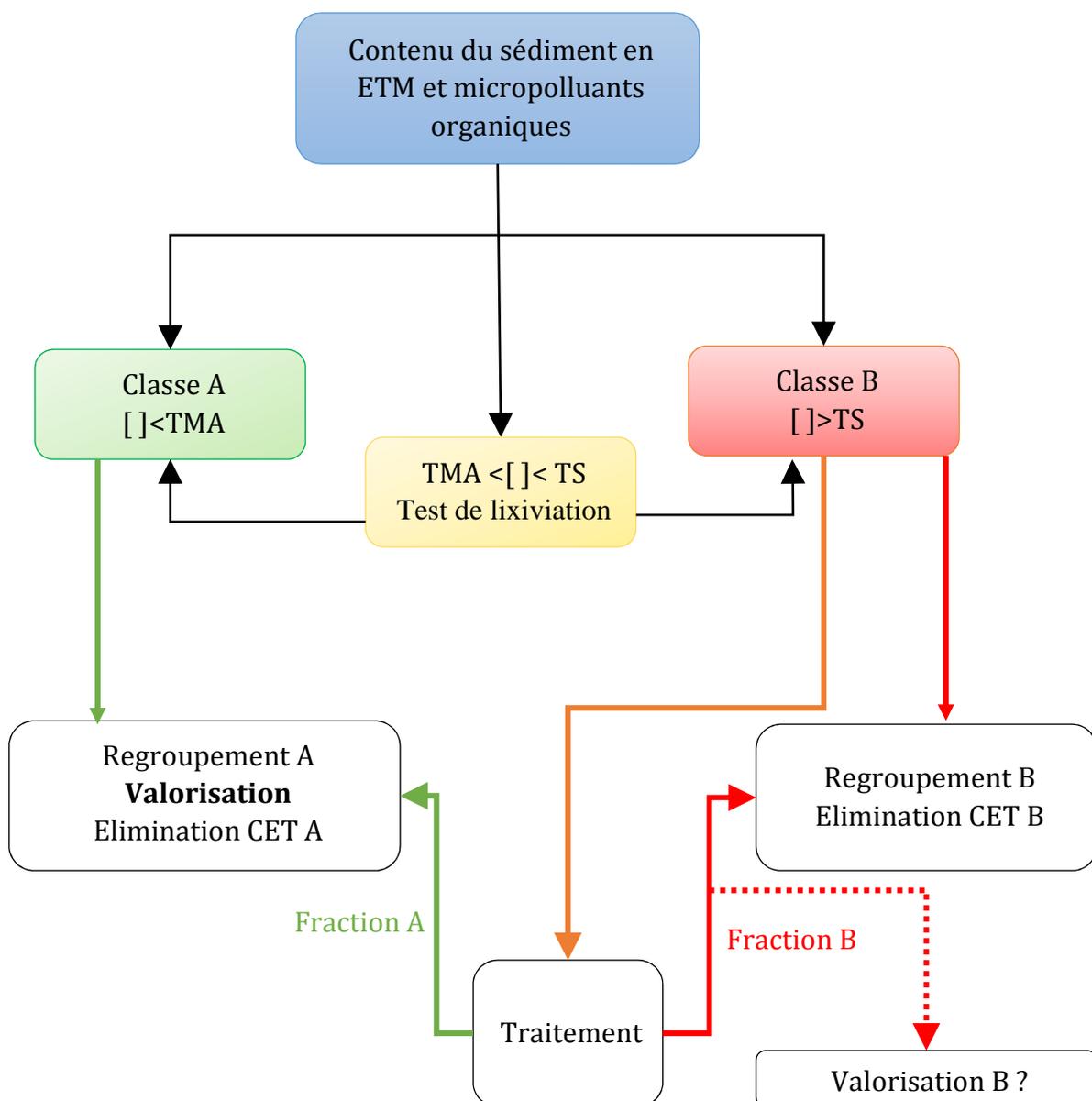


Figure 1.2: Schéma reprenant les différentes voies possibles pour la gestion des sédiments dragués en fonction de leur teneur en polluants, d'après les dispositions relatives à l'AGW du 30/11/1995 sur les boues de dragage et à l'AGW du 14/06/2001 sur les déchets

Si un des polluants présente une concentration supérieure à la teneur de sécurité, le sédiment est classé B et doit être éliminé. Cependant, un traitement adéquat des matières de catégories B pourrait permettre leur reclassement en catégorie A et une valorisation éventuelle. Entre les deux seuils de concentrations, un test de lixiviation doit être mené et en fonction des quantités de polluants relarguées en solution, le sédiment est classé A ou B. La valorisation des matières de catégorie B n'est pas permise par la législation actuelle, mais permettrait de diminuer les quantités de sédiment à éliminer. Le tableau 1.1 présente les teneurs limites pour les polluants concernés par la législation, éléments traces métalliques et polluants organiques. Les limites de concentration relarguée lors du test de lixiviation sont également présentées.

Tableau 1.1: Valeurs limites spécifiées par l'AGW du 30/11/1995 [4]

Polluant	TMA (mg kg ⁻¹)	TS (mg kg ⁻¹)	Concentration relarguée test lixiviation (mg kg ⁻¹)
As	50	100	0,50
Cd	6	30	0,10
Cr tot	200	460	0,50
Cu	150	420	2,00
Co	25	100	0,50
Hg	1,5	15	0,02
Ni	75	300	0,50
Pb	250	1500	0,50
Zn	1200	2400	2,00
F ⁻	250	500	20
CN ⁻	5	25	0,10
Hydrocarbures apolaires	1500	4500	10
Hydrocarbures aliphatiques (C10-C40)	50	100	LQ ^a dosage GC-FID
Hydrocarbures aromatiques monocycliques	10	75	0,0002 ^b
Solvants halogénés	1	5	0,0005 ^b
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	9	45	0,002 ^b
Polychlorobiphényles	0,25	0,75	0,002 ^b
Pesticides organochlorés totaux	0,25	0,5	0,002 ^b

^a : limite de quantification

^b : concentration de chaque molécule considérée individuellement

Le surcoût entraîné par ces mesures et le manque d'infrastructures de traitement ont ralenti les travaux de dragage, menant à une accumulation conséquente de sédiments, avec un volume de 2 400 000 m³ à draguer pour rétablir un gabarit suffisant des différentes voies d'eau, auxquels s'ajoutent environ 500 000 m³ annuellement [5, 6]. Ce n'est qu'en 2001 que les opérations de dragage ont progressivement repris, mais uniquement pour des sédiments de catégorie A. Il a fallu attendre la période 2010-2014 pour voir le dragage d'environ 1 200 000 m³ s'effectuer, dont environ deux tiers des sédiments étaient classés en catégorie B (pollution minérale, organique ou mixte) [8]. Initialement ce plan de dragage devait concerner les 2 400 000 m³ de sédiments accumulés.

Les opérations de dragage continuent actuellement avec différents marchés passés en 2015 et pour la période 2016-2020. Cependant les volumes dragués au final seront inférieurs au 2 400 000 m³ initialement estimés. De plus, pour aller au-delà du simple entretien des voies d'eau et revenir au gabarit initial des voies d'eau (dragage « vieux fonds vieux bords »), ce n'est pas moins de 3 à 6 000 000 de m³ de sédiments qu'il faudrait évacuer [9], [10].

Les freins principaux aux opérations de dragage sont les coûts engendrés, notamment pour le traitement et l'élimination des matières de catégories B, ainsi qu'un manque de centre de regroupement en Région Wallonne. De plus, la valorisation des sédiments souffre d'un manque de cohérence au niveau des différentes législations en vigueur au niveau des déchets et des sols. En effet, les valeurs seuil du décret sol [11] en vigueur pour les différents usages (industriels, commercial,...) ont rendu pratiquement impossible l'utilisation des boues de type A au sol (aménagement paysager, épandage agricole,...), même sur un sol de type industriel [12]. Une réflexion est en cours quant à l'adaptation de la législation (notamment la suppression du classement en catégorie A/B) afin de faciliter différentes filières de valorisation [13], [14]. La nouvelle version du décret sol [15], favorisant la réutilisation de terres excavées [16], pourrait à terme également favoriser la valorisation des boues de dragage par retour au sol.

1.2 Constitution des sédiments de dragage

Les sédiments se forment à la suite de l'agglomération et de la sédimentation de particules véhiculées par l'eau. Dans le cas des canaux et des fleuves, ces particules proviennent essentiellement de l'érosion des roches constituant le lit du cours d'eau, de la décomposition de végétaux et d'animaux, ainsi que de déchets urbains ou industriels. Lorsque des éléments polluants sont présents dans l'eau, ils s'incorporent dans les sédiments, qui concentrent cette pollution. Du fait de leur mode de formation, les sédiments sont de constitution très diverse et les pollutions rencontrées sont multiples et fonction de l'environnement du cours d'eau. Les polluants rencontrés en Région Wallonne sont principalement des éléments traces métalliques (ETM), (par exemple le zinc, le plomb, le nickel), des huiles minérales et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Cette section présente les principales propriétés physiques et chimiques des sédiments, ces dernières jouant un grand rôle dans la rétention des ETM. Plus spécifiquement, les éléments polluants retrouvés dans les sédiments sont décrits au point 1.3.

1.2.1 Caractéristiques physiques

Les sédiments sont constitués d'une phase solide et d'une phase liquide. La phase solide est composée de particules de différentes tailles, constituées de particules minérales, de matière organique ainsi que de débris et de déchets divers. La granulométrie des sédiments est variable suivant leur origine [17], la composition des sols érodés, les conditions physicochimiques de la sédimentation [18]. Il existe plusieurs classifications granulométriques des particules, une des plus couramment utilisée est reprise dans le tableau 1.2 [19].

Tableau 1.2 : Classification granulométrique des sédiments [19]

Taille	Dénomination
Supérieure à 20 cm	Blocs
De 2 cm à 20 cm	Galets et cailloux
De 2 mm à 2 cm	Graviers
De 63 µm à 2 mm	Sables (grossiers et fins)
De 2 µm à 63 µm	Limons (ou silts)
Inférieure à 2 µm	Vases, boues argileuses, « fines »

La figure 1.3 reprend à titre d'exemple les valeurs médianes pour les trois fractions granulométriques « sable », « limon » et argile » pour les sédiments de canaux de différentes régions (Région Wallonne et France). Ces données sont issues d'une étude de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques (INERIS) [20] qui a étudié un grand nombre de données disponibles sur les sédiments des cours d'eau. Des variations sont observées suivant l'origine des sédiments. En Région Wallonne et dans le nord de la France, les sédiments sont en majorité limoneux. Comme cela a été montré dans cette étude, cela va de pair avec une plus grande concentration en polluants métalliques, à l'inverse des sédiments sableux du bassin de la Seine par exemple.

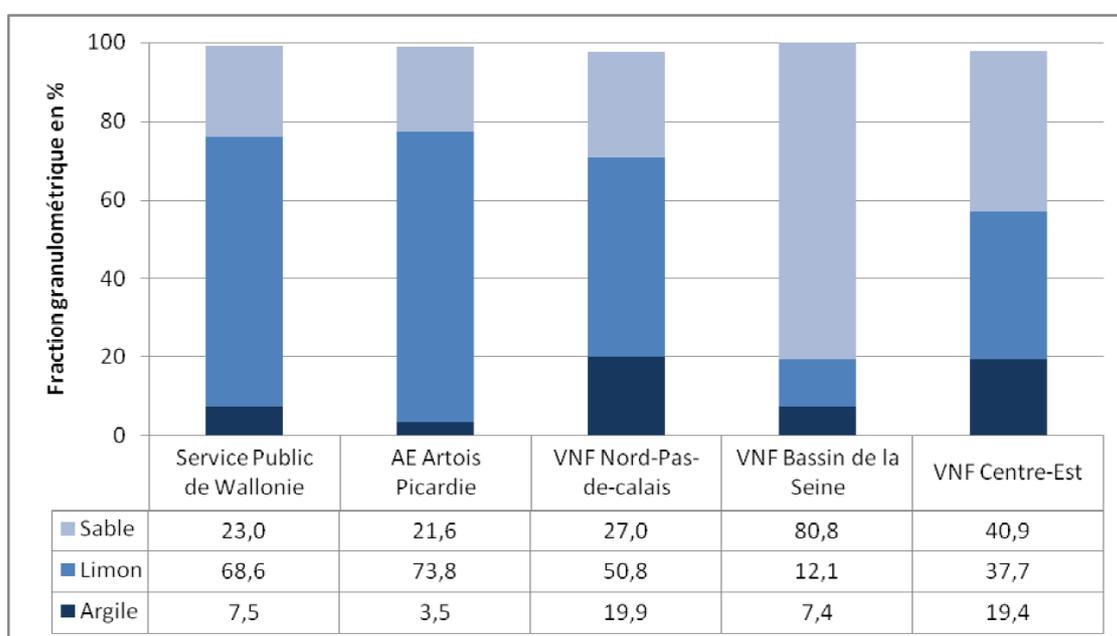


Figure 1.3: Pourcentages médians des fractions granulométriques correspondant aux limons, aux sables et aux argiles, pour les sédiments de Région Wallonne et de différentes régions françaises [20]

1.2.2 Caractéristiques chimiques

Les sédiments sont naturellement composés d'une matrice solide saturée en eau, comprenant des phases minérales et de la matière organique. Les différents composants de la phase solide, analogues à ceux rencontrés dans les sols, sont décrits ci-dessous [21], [22].

a. Phase minérale

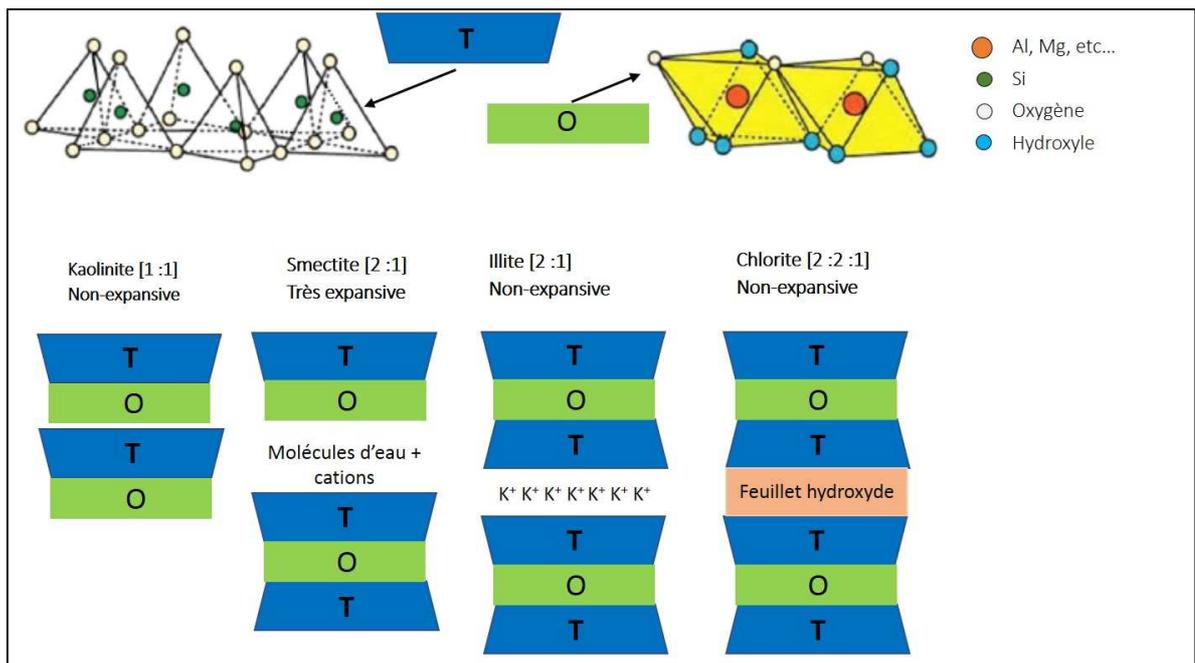
- **Les silicates** (par exemple le quartz SiO_2 , les feldspaths, ...) sont des minéraux formés à partir de tétraèdres composés de silicium et d'oxygène (SiO_4^{4-}) arrangés de manière isolée (nésosilicates), en chaîne (pyroxènes et amphiboles), en feuillet (phyllosilicates) ou en réseau tridimensionnels (tectosilicates). L'aluminium peut dans certains cas se substituer au silicium dans la structure des tétraèdres, faisant apparaître une charge négative compensée par la présence d'autres cations (aluminosilicates).

Les différentes structures (tétraèdres, chaînes, feuillets) sont reliées entre elles par différents cations métalliques (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , ...) assurant l'électroneutralité de l'ensemble. Les minéraux silicatés englobent les silicates dits « primaires », provenant de la décomposition physique de la roche mère, et les silicates « secondaires », formés par des réactions d'altération des silicates primaires et d'autres silicates secondaires. Ces derniers se retrouvent principalement dans la fraction argileuse des sédiments.

- **Les argiles minéralogiques** sont des phyllosilicates hydratés présentant une structure en feuillets, qui prédominent dans la fraction argileuse ($<2 \mu\text{m}$) des sédiments. Comme le montre la figure 1.4, les différentes argiles sont construites à partir de deux types de feuillets, un feuillet constitué de silice tétraédrique SiO_4^- (noté T), et un feuillet d'entités octaédriques (noté O) constituées de cations divalents (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) coordonnés à O^{2-} et OH^- . L'espace interfoliaire est occupé par des cations tels que Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} . Les feuillets présentent une charge électrique négative en surface et dans l'espace interfoliaire due à deux phénomènes :

- la substitution d'éléments par d'autres de valence différentes (par exemple substitution de Al^{3+} par Si^{4+} ou substitution entre des ions bivalents et trivalents) ;
- la dissociation de groupements M-OH en surface (essentiellement SiOH) qui se chargent négativement ou positivement suivant le pH.

La petite taille des particules ainsi que la structure en feuillets confèrent aux argiles une grande surface spécifique (de quelques dizaines à plusieurs centaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) [23] les rendant très réactives.



- **Les carbonates**, parmi lesquels on retrouve la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, la sidérite FeCO_3 , etc. Dans les sols (et donc les sédiments), il est possible de retrouver des carbonates primaires ou secondaires, formés par co-précipitation de plusieurs métaux avec l'ion carbonate. La présence de carbonates dans les sédiments contrôle le pH (pouvoir tampon) et donc la mobilité des polluants.

- **Les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes métalliques** se retrouvent surtout dans la fraction inférieure à $2 \mu\text{m}$. Ils précipitent et recouvrent les minéraux ou remplissent les vides. Dans les sols et les sédiments, les plus abondants sont ceux du fer (par exemple la ferrihydrite $\text{Fe}_5\text{O}_7 \cdot \text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ ou la goéthite $\text{FeO}(\text{OH})$), du manganèse et de l'aluminium (par exemple la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$). Ils sont relativement insolubles aux pH naturels et possèdent des groupements hydroxyles $-\text{OH}$ en surface qui, comme cela est expliqué au point 1.4, jouent un grand rôle dans la rétention des cations métalliques [25]. Leur cristallinité dépend des conditions dans lesquels ils se sont formés. Les oxydes amorphes comme la ferrihydrite présentent une surface spécifique pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres carré par gramme [26], [27], jouant également un rôle dans l'adsorption des polluants.

- **Les sulfures et sulfates**. Divers composés du soufre se retrouvent dans les sédiments, à différents états d'oxydation en fonction des conditions

d'oxygénation. En conditions anoxiques, donc avant le dragage, le soufre est à l'état réduit, donc sous forme de minéraux sulfurés comme la pyrite FeS_2 . Après mise à l'air des sédiments, les sulfures s'oxydent progressivement pour former des sulfates [28]. Les sulfures peuvent participer à la rétention des polluants métalliques par précipitation de phases minérales. Lors de la mise à l'air des sédiments, l'oxydation des sulfures provoque l'acidification du milieu et donc un risque accru de mobilisation des métaux traces.

b. Phase organique

La matière organique des sédiments est constituée de molécules provenant des rejets et de la dégradation des organismes vivants. Elle est formée de composés très divers, identifiables (protéines, acides aminés, sucres, lipides, ...) ou non (substances humiques). Les premiers ont des structures assez simples et se dégradent rapidement, à l'inverse des substances humiques qui ont une structure beaucoup plus complexe [29][30]. Dans les sols et les sédiments, la majorité de la matière organique s'apparente à des substances humiques. Ces dernières possèdent de hauts poids moléculaires allant de 3 à 1000 kDa¹.

Les substances humiques sont formées par des réactions de condensation, polymérisation, ... faisant intervenir des molécules organiques plus simples. La grande diversité des réactions impliquées et les nombreux facteurs les influençant (origine et nature de la matière organique, pH, température, humidité, aération, ...) expliquent la complexité de la structure des substances humiques [31]. Dès lors, les substances humiques sont étudiées en fonction des propriétés de groupes de molécules, et définies de manière opérationnelle. On distingue trois grands groupes de molécules [32] :

- Les acides fulviques, composés solubles dans une large gamme de pH ;
- Les acides humiques solubles en milieu alcalin mais insolubles en milieu acide ($\text{pH} < 1$) ;
- Les humines toujours insolubles.

Les acides humiques et fulviques sont les fractions les plus étudiées et considérées comme les plus actives. Ils sont constitués de composants aromatiques et aliphatiques multifonctionnels présentant un ensemble de

¹ Le Dalton correspond à l'unité de masse atomique unifiée qui est définie comme 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12.

fonctions organiques (acide carboxylique, phénol, cétone, amine, thiol...). Le tableau 1.3 présente la composition élémentaire moyenne des substances humiques tandis que la figure 1.5 présente des modèles pour la structure des acides humiques et fulviques.

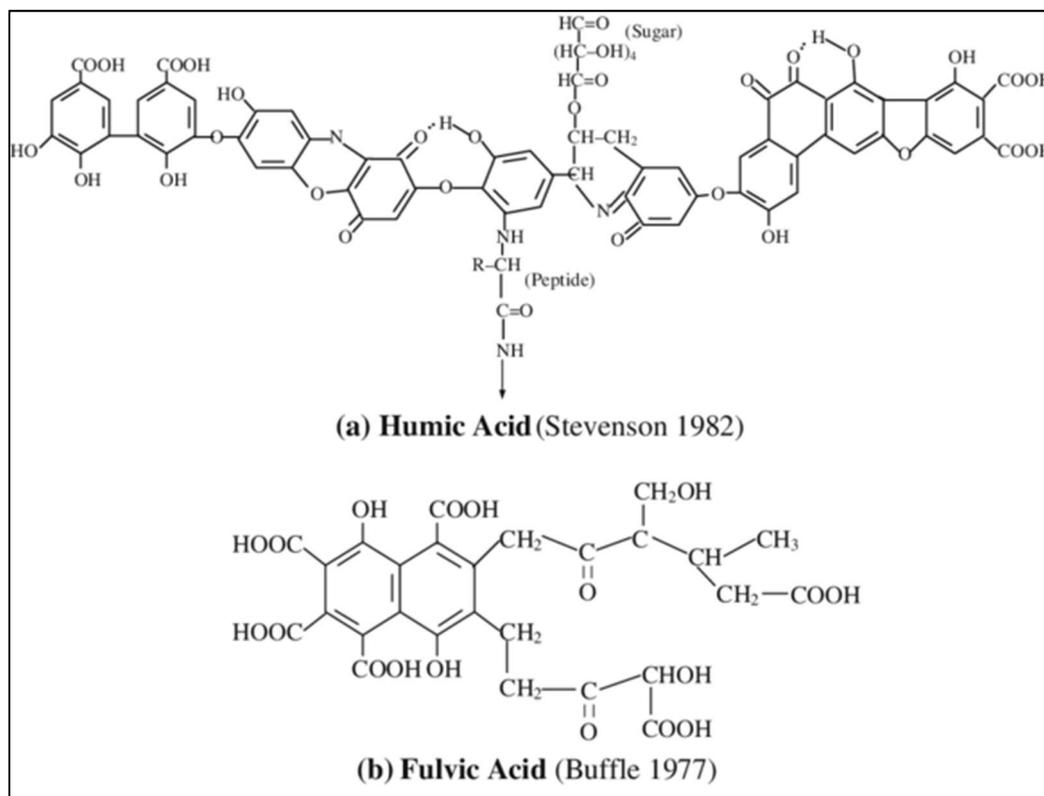


Figure 1.5: Modèle de la structure des acides humiques et fulviques [33]

La matière organique peut former des complexes avec les éléments traces métalliques. Elle retient également les cations par physisorption suite à la déprotonation des groupements fonctionnels et à l'apparition de charges négatives. Suivant que la matière organique est stable ou non, elle immobilise les ETM ou au contraire peut favoriser leur mobilité sous forme colloïdale.

Tableau 1.3: Composition (en %) moyenne des substances humiques des sols [32]

	Acides humiques	Acides fulviques
C	53,8-58,7	40,7-50,6
H	3,2-6,2	3,8-7,0
O	32,8-38,3	39,7-49,8
N	0,8-4,3	0,9-3,3
S	0,1-1,5	0,1-3,6

1.3 La pollution des sédiments de dragage

Comme déjà mentionné, les sédiments de dragage peuvent être pollués par des éléments traces métalliques (ETM), par des polluants organiques ou par les deux types de polluants à la fois.

La pollution provient de l'activité anthropique (rejets industriels, rejets urbains, dépôts atmosphériques) ou peut parfois, pour certains ETM, provenir du fond géochimique naturel.

1.3.1 Les éléments traces métalliques

La dénomination « éléments traces métalliques » englobe les métaux lourds (métaux présentant une masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3}) ainsi que certains métalloïdes présentant une certaine toxicité comme l'arsenic. Le terme « traces » est utilisé car, en général, ces éléments se retrouvent en faibles concentrations dans les solides étudiés [34]. L'AGW du 30/11/1995 établit des limites en concentrations dans les sédiments pour neuf éléments : le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). Certains éléments (par exemple le zinc, le cuivre, le cobalt) sont des éléments indispensables à la vie mais deviennent nocifs au-delà d'une certaine concentration. D'autres, tels que le plomb, le mercure ou le cadmium, ne présentent que des effets toxiques. La toxicité de certains ETM dépend de leur spéciation (par exemple le chrome). Le risque lié aux ETM présents dans les sédiments dépend de leur biodisponibilité, de leur nature, de leur concentration et de leur mobilité en scénario de valorisation. Ces paramètres dépendent eux-mêmes de facteurs tels que le pH, la concentration en matière organique, l'activité microbienne, l'humidité, ...

Les ETM se retrouvent dans les sédiments à la suite du ruissellement des eaux sur les sols et aux retombées atmosphériques, ainsi qu'aux rejets dans les cours d'eau. Contrairement aux polluants organiques, les ETM ne sont pas dégradables et persistent indéfiniment dans l'environnement. Ci-dessous sont repris les principales sources et effets des ETM étudiés dans ce travail de thèse.

- **Le zinc** [35], [36] est un métal essentiel en faible quantité (les apports journaliers recommandés pour l'homme se situent entre 10 et 15 mg) pour les organisme aquatiques et terrestres, et n'a pas tendance à s'accumuler dans les différents organes. Il est également nécessaire pour les végétaux mais devient

toxique à forte teneur (une teneur de 100 à 300 mg.kg⁻¹ dans les végétaux est considérée comme nocive [37]). Chez l'homme, le zinc intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures.

Naturellement présent dans l'environnement (les concentrations présentes dans les sédiments sont de 70 à 140 mg.kg⁻¹), le zinc provient également de nombreuses activités comme la fertilisation des champs par des boues de station d'épuration, les rejets industriels (galvanisation des métaux, construction de toitures, production de pigments, ...) et les activités urbaines (notamment le trafic routier).

- **Le plomb** [38], [39] est un élément toxique et n'est essentiel pour aucun organisme vivant. Naturellement présent en faible quantité dans les sols (concentration naturelle de l'ordre de quelques dizaines de mg.kg⁻¹), il a été utilisé depuis l'antiquité pour de nombreuses applications, menant à de nombreux cas de pollution.

De nos jours, il est principalement utilisé dans les batteries automobiles, mais également dans les pigments, les munitions, les alliages, l'enrobage de câbles, la protection contre les rayonnements, la soudure... et anciennement dans les carburants et les peintures. Il a également été longtemps utilisé pour la réalisation de conduites d'eau de distribution. Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie.

Les composés du plomb sont généralement classés reprotoxiques, nocifs par inhalation et dangereux pour l'environnement. Chez l'homme, l'intoxication aiguë au plomb se traduit entre autres par des troubles digestifs, des atteintes rénales et hépatiques, des effets sur le système nerveux central. Chez les animaux, les mêmes effets sont observés.

- **Le cadmium** [40], [41] est un élément relativement rare, présent naturellement dans l'environnement à des concentrations de l'ordre de 0,1 à 1 mg.kg⁻¹. C'est un composé très toxique, ainsi que cancérigène. Son accumulation dans l'organisme mène à des troubles au niveau du foie, des reins ainsi qu'à des lésions osseuses. Des conséquences similaires ont été observées sur les animaux.

Le cadmium est utilisé dans la fabrication des accumulateurs électriques, dans l'industrie électronique et chimique, la photographie et dans la métallisation des surfaces. Dans l'eau, le cadmium provient des décharges

industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines. Les activités industrielles sont la principale source d'émission dans l'air.

- **Le cobalt** [42], [43] est présent dans l'écorce terrestre à des concentrations de l'ordre de 20 à 30 mg.kg⁻¹. Il entre dans la composition de nombreux alliages utilisés dans les industries électrique, aéronautique et automobile. Il est employé dans la fabrication de métaux réfractaires, de pigments pour le verre et les céramiques, de siccatifs et de pigments dans l'industrie des peintures et des vernis, de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux. Les principales sources anthropiques atmosphériques sont les fumées des centrales thermiques et des incinérateurs, les échappements des véhicules à moteur thermique, les activités industrielles liées à l'extraction du minerai et aux processus d'élaboration du cobalt et de ses composés.

A faible dose le cobalt est un oligo-élément et est un des composants de la vitamine B12 (les apports journaliers par l'alimentation sont de l'ordre de 2 à 100 µg). Par rapport aux autres ETM moins d'études ont été menées mais le sulfate de cobalt et le chlorure de cobalt ont été classés comme pouvant être assimilés à des substances cancérigènes.

- **Le cuivre** [44], [45] est un oligo-élément indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques chez l'humain et les autres animaux, avec des quantités nécessaires de l'ordre de 5 à 20 mg.kg⁻¹. Il est peu toxique envers l'homme en comparaison avec d'autres métaux, mais est beaucoup plus nocif pour les organismes aquatiques.

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication de nombreux alliages.

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 50 à 70 mg.kg⁻¹. Les principales sources anthropiques sont l'industrie du cuivre et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion de charbon, d'huile et d'essence, la fabrication de fertilisants.

Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau, de la contamination par le sulfate de cuivre utilisé en agriculture, et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement.

- **Le nickel** [46], [47] est utilisé dans la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux. Il est également employé dans la production d'alliages non

ferreux utilisés par exemple dans la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine, ...

Ses principales sources anthropiques sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb. Il est également utilisé dans les batteries alcalines nickel-cadmium et dans la fabrication de pigments minéraux pour métaux et céramiques.

Le nickel peut causer entre autres des allergies cutanées et des maladies respiratoires (suivant le mode d'exposition). Plusieurs composés du nickel sont classés cancérigènes pour l'homme, et lui-même est classé cancérigène possible par l'Union Européenne.

- **Le chrome** [47], [48] est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire (sa concentration naturelle maximale dans les sols est de l'ordre de 50 mg.kg^{-1}). Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre. Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les eaux provenant des installations de chromatation peuvent contenir du chrome VI. Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent libérer du chrome III et du chrome VI dans les cours d'eau. Le chrome est très toxique, sa toxicité dépendant de sa forme chimique. Le Cr VI a été prouvé cancérigène.

1.3.2 Les polluants organiques

La majorité des polluants organiques sont générés par l'activité humaine. Un exemple de composés organiques pouvant avoir une origine naturelle sont les HAP, naturellement présents dans certains sols [49]. En Région Wallonne, les composés organiques les plus rencontrés dans les sédiments sont les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

- **Les hydrocarbures aliphatiques**, ou huiles minérales, constituent une famille comprenant principalement des alcanes linéaires ou ramifiés comprenant au minimum cinq atomes de carbone. Ces composés se retrouvent dans les produits pétroliers et donc dans les produits comme l'essence, les lubrifiants, les huiles de moteurs... Leur solubilité dans l'eau est variable (elle

diminue avec le nombre d'atomes de carbones) mais reste faible et leur dégradation dans l'environnement est lente.

- **Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** sont un groupe de molécules formées d'au moins deux cycles benzéniques condensés, et ne comprenant que des atomes de carbones et d'hydrogène. Ils sont présents dans l'environnement du fait de plusieurs processus, étant notamment des produits de la combustion du charbon et du pétrole. Les activités industrielles telles que les cokeries et usines à gaz ont participé à la contamination de l'environnement [50]. La figure 1.6 présente la structure de quelques HAP parmi les 16 HAP prioritaires retenus par l'United States Environmental Protection Agency (US-EPA). En effet, plus d'une centaine de HAP ont été identifiés à ce jour, mais une liste restreinte est le plus souvent considérée par les études environnementales, comprenant les HAP considérés comme les plus problématiques du fait de leur occurrence dans l'environnement et de leur toxicité.

Enfin, d'autres familles de polluants organiques sont susceptibles de se trouver dans les sédiments de dragage : les pesticides organochlorés, les polychlorobiphényles (PCB), les phénols, ... Comme les autres compartiments de l'environnement les sédiments sont également concernés par la présence de polluants dits « émergents » comme les résidus pharmaceutiques.

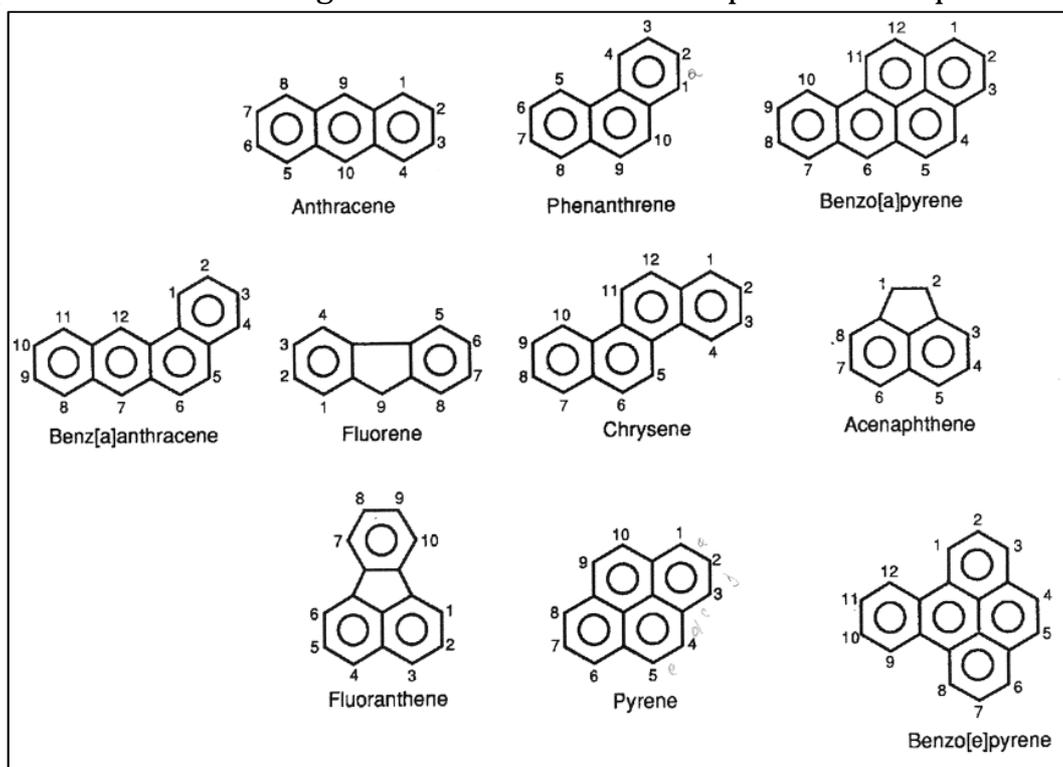


Figure 1.6 : Structure de quelques HAP parmi les 16 prioritaires de l'US-EPA

1.4 Les mécanismes de rétention des ETM dans les sédiments de dragage

Les mécanismes de rétention des éléments traces métalliques sur la phase solide des sédiments sont analogues à ceux rencontrés dans les sols. En raison de la complexité de milieux tels que les sédiments, il est difficile de décrire de manière standard ce milieu et de prédire les mécanismes de rétention des ETM. Toutefois, comme l'illustre la figure 1.7, trois mécanismes principaux de fixation des ETM peuvent être cités : l'adsorption physique, l'adsorption chimique (ou complexation de surface) et la précipitation ou co-précipitation [25], [34], [51]. La stabilité des mécanismes de rétention des ETM ainsi que la stabilité de leurs phases porteuses, influencées par les conditions physico-chimiques, contrôlent la mobilité de ces polluants. En effet, les paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, potentiel d'oxydo-réduction, ...) du milieu contrôlent les équilibres thermodynamiques entre la phase solide et la phase liquide. Toute modification du milieu est susceptible de favoriser le relargage d'ETM ou au contraire de favoriser leur rétention.

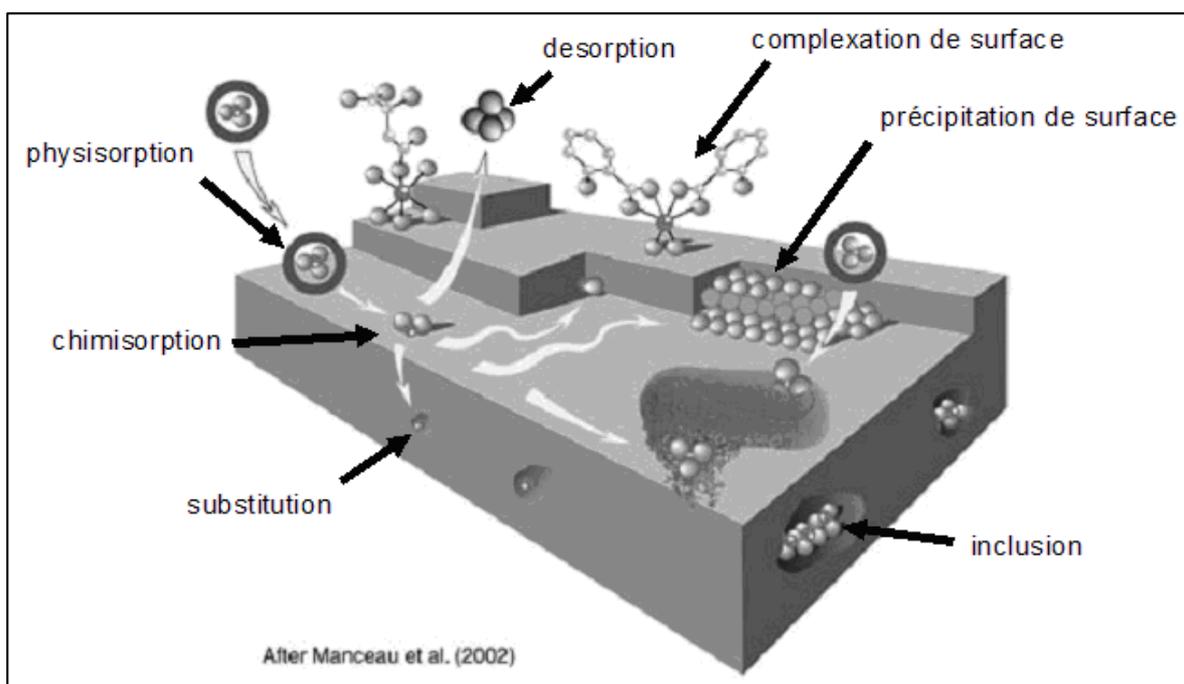


Figure 1.7: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [52]

1.4.1 L'adsorption physique

L'adsorption désigne l'accumulation d'espèces moléculaires ou ioniques, appelées adsorbat, à l'interface entre une surface solide, appelée adsorbant, et une phase gazeuse ou liquide [21]. Le phénomène d'adsorption comprend l'adsorption physique et l'adsorption chimique, qui se distinguent par les énergies de liaison mises en jeu, de l'ordre de maximum 80-100 kJ.mol⁻¹ pour la première, et au-delà pour la seconde. La quantité d'ions pouvant être piégée par adsorption dépend des propriétés des solides concernés, par exemple leur surface spécifique. C'est pourquoi les argiles et les hydroxydes amorphes, possédant des surfaces spécifiques pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme, sont les constituants retenant en majorité les ETM dans les sédiments.

L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité de celle-ci. Les molécules/atomes adsorbés gardent les molécules d'eau qui leur sont associées, on parle alors de la formation de complexes de sphère externe (en opposition aux complexes de sphère interne, voir au point 1.4.2). Le phénomène est illustré à la figure 1.8. L'adsorption physique est non spécifique, réversible et concerne les solides dont la surface présente une charge permanente (comme les argiles) ou non (matière organique, oxydes de fer). Elle est dépendante de la force ionique de la phase liquide. Cependant, en pratique, les argiles et la matière organique sont les sièges principaux de ce phénomène. La capacité d'un sédiment à adsorber les ions métalliques par ce processus est donnée par la capacité d'échange cationique (CEC, exprimée en quantité de charge par kg). L'adsorption physique englobe aussi bien le remplacement d'un ion adsorbé en surface, que l'échange cationique au sein de la structure du solide (notamment dans les argiles) [53].

Bien que non spécifique, l'adsorption physique/échange ionique présente une certaine sélectivité en fonction de la valence de l'élément et du degré d'hydratation du complexe de sphère externe [54].

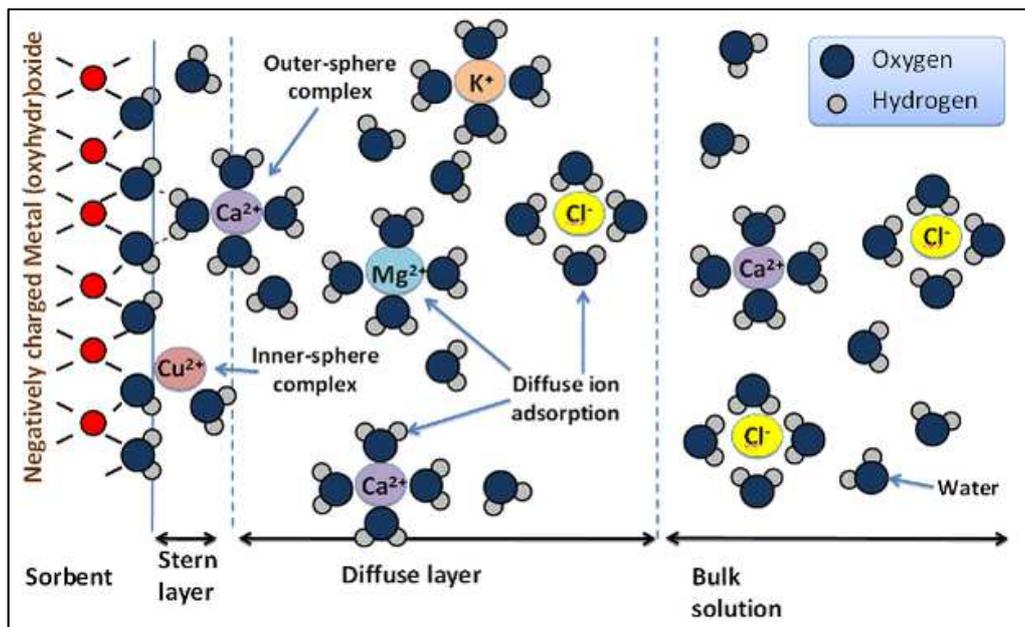


Figure 1.8: Représentation de la fixation de cations sur une surface chargée négativement et des différentes zones d'influence de la charge de surface [55]

1.4.2 L'adsorption chimique

L'adsorption chimique consiste en l'adsorption d'un adsorbant à la surface d'un adsorbant avec formation d'une liaison chimique, ionique ou covalente, impliquant une interaction forte. L'adsorption se fait en monocouche [56], [57]. La chimisorption est plus spécifique que l'adsorption physique et les cations ainsi retenus sont moins facilement désorbables [58].

L'adsorption chimique a principalement lieu avec la matière organique et les oxydes et hydroxydes, mais ce phénomène a aussi lieu sur d'autres surfaces minérales présentant des sites de sorption spécifique comme les argiles (par exemple sur les sites silanol et aluminol en bordure de feuillets) [59]. La surface des oxydes possède en effet des groupements fonctionnels hydroxyles (-OH), et la matière organique des groupements carboxyles (-COOH), thiols (-SH) ou amino (-NH₂) en plus des hydroxyles. Ces groupements se protonent ou se déprotonent en fonction de la valeur du pH, induisant une charge variable de la surface. On parle de « complexation » ou « complexation de surface » car les cations réagissent avec des groupements de surfaces agissant comme des ligands. La complexation de surface, contrairement à l'échange ionique, modifie la charge de surface et dépend de la densité de sites de sorption, de la surface spécifique, de la structure cristalline, et du point de charge nulle.

1.4.3 La (co)précipitation

Les éléments traces métalliques peuvent être retenus dans les sédiments sous la forme de phases minérales pures ou co-précipités. Dans les milieux naturels, ce sont principalement des carbonates, des phosphates, des hydroxydes et des sulfures (en conditions anoxiques) qui se forment [28].

La co-précipitation est quant à elle définie comme la précipitation simultanée d'un élément de manière conjointe avec un autre élément. Ainsi, du zinc est parfois co-précipité avec des aluminosilicates en se substituant à l'aluminium. Les ETM peuvent co-précipiter également avec des carbonates, des argiles, des oxydes de fer ou de manganèse.

Une forme particulière de précipitation est la précipitation de surface, ayant lieu suite à l'adsorption d'un ETM sur une surface chargée. En effet, il a été montré que dans les cas où l'adsorbat était présent en haute concentration, l'adsorption pouvait s'effectuer en multicouche [56] menant à la précipitation de surface [60]. Ce phénomène peut être vu comme un intermédiaire entre la complexation de surface et la précipitation dans la phase « bulk ». Lorsque la quantité d'adsorbat complexé à la surface augmente, la nucléation et la croissance d'une phase minérale peut se produire. La phase résultante se rapproche d'une solution solide entre la phase solide d'origine (par exemple un oxyde de fer) et la phase minérale à base d'adsorbat. La phase minérale en question précipite alors que la phase liquide n'est en apparence pas saturée vis-à-vis du minéral en question. La figure 1.9 présente schématiquement le phénomène de précipitation de surface par rapport à l'adsorption.

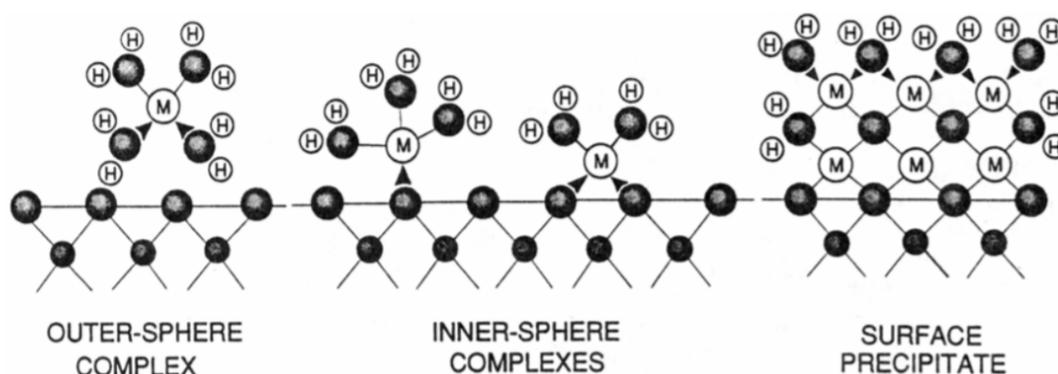


Figure 1.9: Représentation schématique de la physisorption (à gauche), de la chimisorption (au centre), ainsi que du phénomène de précipitation de surface (à droite) [61]

1.5 Les traitements de dépollution des sédiments de dragage

Comme cela a été mentionné dans la première partie de ce document, les débouchés possibles pour les sédiments dragués sont soit l'élimination en centre d'enfouissement technique (de catégorie adaptée à la contamination du sédiment), soit la valorisation pour les sédiments peu ou pas pollués (catégorie A). Compte tenu des importants volumes de sédiments et des coûts d'enfouissement dans les CET, la valorisation d'un maximum de matière est de plus en plus encouragée. Afin de diminuer le volume de sédiments pollués, et par là de récupérer des matières valorisables, plusieurs types de traitements sont envisageables.

Bien qu'analogue à la pollution des sols, la pollution des sédiments est plus complexe étant donné la nature très variée des sources de pollution. En effet, pour les sédiments, la pollution est le résultat de l'addition de pollutions diverses alors que le plus souvent, pour les sols, l'origine de la pollution est plus clairement identifiée. De plus, les caractéristiques physiques des sédiments sont différentes, avec une plus grande proportion de particules fines sur lesquelles est concentrée la pollution [62]. Les métaux lourds dans les sédiments sont donc en majorité sous forme sorbée et non particulaire [63]. Contrairement aux polluants organiques, les métaux ne sont pas dégradables, les traitements utilisés pour les deux types de pollutions diffèreront donc.

Les traitements de dépollution des sédiments peuvent être classés en différentes catégories [61-64] :

- Les procédés physico-chimiques visant à diminuer la concentration en éléments traces métalliques ;
- Les procédés physico-chimiques visant à immobiliser les métaux ;
- Les procédés thermiques ;
- Les procédés basés sur la bio et la phytodégradation.

Ces deux dernières catégories s'appliquent essentiellement aux polluants organiques et ne seront pas développées ici, cette thèse traitant de la pollution par les éléments traces métalliques. Les traitements thermiques, qui englobent la vitrification et la calcination, participent toutefois, par les modifications des phases minérales à haute température, à l'immobilisation des métaux en plus de détruire les polluants organiques.

Le choix de la technique de traitement dépend de la nature physique des sédiments, des contaminants présents, de leur concentration, des volumes à traiter... La caractérisation initiale du sédiment a donc beaucoup d'importance

dans le choix du traitement. Des facteurs économiques rentrent également en ligne de compte ; ainsi, si le traitement et la valorisation d'un sédiment présentent un coût plus élevé que l'élimination directe, il est plus probable que cette dernière voie soit choisie. De plus certains procédés de traitement mènent à des produits secondaires toxiques, ou sont très énergivores.

Les sections suivantes présentent les deux premières catégories de traitement, avec deux exemples ayant été appliqués en Région Wallonne à l'échelle industrielle ou semi-industrielle.

1.5.1 Les traitements visant à diminuer les concentrations en ETM

- **Le traitement par lavage chimique** [65]. Le sédiment est lavé afin de récupérer la fraction soluble des métaux. Différentes solutions peuvent être envisagées : des acides minéraux dilués (HNO_3 , H_2SO_4 , ...), des acides organiques (acide citrique, acide oxalique), des complexants (EDTA, ...), des surfactants. Ce type de traitement fonctionne mieux sur les fractions les plus grossières, les fractions les plus fines possédant une grande surface spécifique pouvant jouer un rôle dans l'adsorption des métaux. Les acides sont potentiellement beaucoup moins efficaces pour dépolluer les sédiments contenant de grandes quantités de carbonates. La phase liquide doit être récupérée et traitée après ce lavage. De plus, certains réactifs sont efficaces mais ont des effets nocifs sur l'environnement (par exemple l'EDTA [66][67]). Ce type de traitement est assez coûteux, entre 50 et 130€/m³ environ (le coût dépend des réactifs, de l'échelle de traitement,...) [68] .

- **Les traitements physiques de séparation**

Le principe de ces traitements est de concentrer la pollution dans une fraction des sédiments, ce qui diminue le volume de matières polluées, en se basant sur le fait que la pollution se concentre généralement sur les fractions granulométrique les plus fines [62]. Les techniques utilisées pour ces traitements sont directement issues de l'industrie de traitement des minerais : le cyclonage, l'attrition, la séparation gravimétrique... A la suite de la séparation des fractions polluées, d'autres traitements comme la flottation peuvent être appliqués pour parachever la décontamination.

La plateforme expérimentale SOLINDUS [69], dont sont issus les échantillons étudiés lors de cette thèse et opérée par le Centre Terre et Pierre dans le cadre d'un projet FEDER financé par l'Union Européenne, est basée sur ce type de traitement. Le but est d'obtenir différentes fractions granulométriques non polluées réutilisables dans différents secteurs

(construction de routes, consolidation des berges, incorporation des fines dans des briques d'argile, ...). La figure 1.10 présente le schéma de principe du procédé SOLINDUS. En sortie du procédé, cinq fractions peuvent être récupérées :

- Les exogènes (>2mm) ;
- Les sables grossiers (entre 2mm et 250 μm) ;
- Les sables fins (entre 250 et 63 μm) ;
- Les limons (entre 63 et 15 μm) ;
- La fraction fine ou argileuse (<15 μm).

Après séparation sur base de la granulométrie, la fraction limoneuse peut subir un traitement par flottation afin de réduire les concentrations en éléments traces métalliques, et ainsi récupérer une matière non polluée. Le principe du traitement par flottation est de rendre la surface des particules à séparer hydrophobe par ajout d'un agent tensioactif appelé « collecteur » ; ces particules sont ensuite récupérées par injection d'air car elles ont alors plus d'affinité pour la phase gazeuse que pour la phase liquide [70]. D'autres réactifs ayant des actions diverses sont également employés en flottation : moussants, déprimants, dispersants, ...

La fraction fine est quant à elle déshydratée par filtre-presse et constitue en théorie la seule fraction polluée restante. Ce genre de procédé est moins coûteux (aux alentours de 30€/T M.S. pour la classification granulométrique et 10-40 €/T M.S. pour la flottation [71]) et intéressant au niveau environnemental. Cependant, des recherches complémentaires doivent encore être menées pour améliorer le traitement de la fraction limoneuse, cette fraction constituant 20 à 40 % du volume des sédiments traités par la plate-forme.

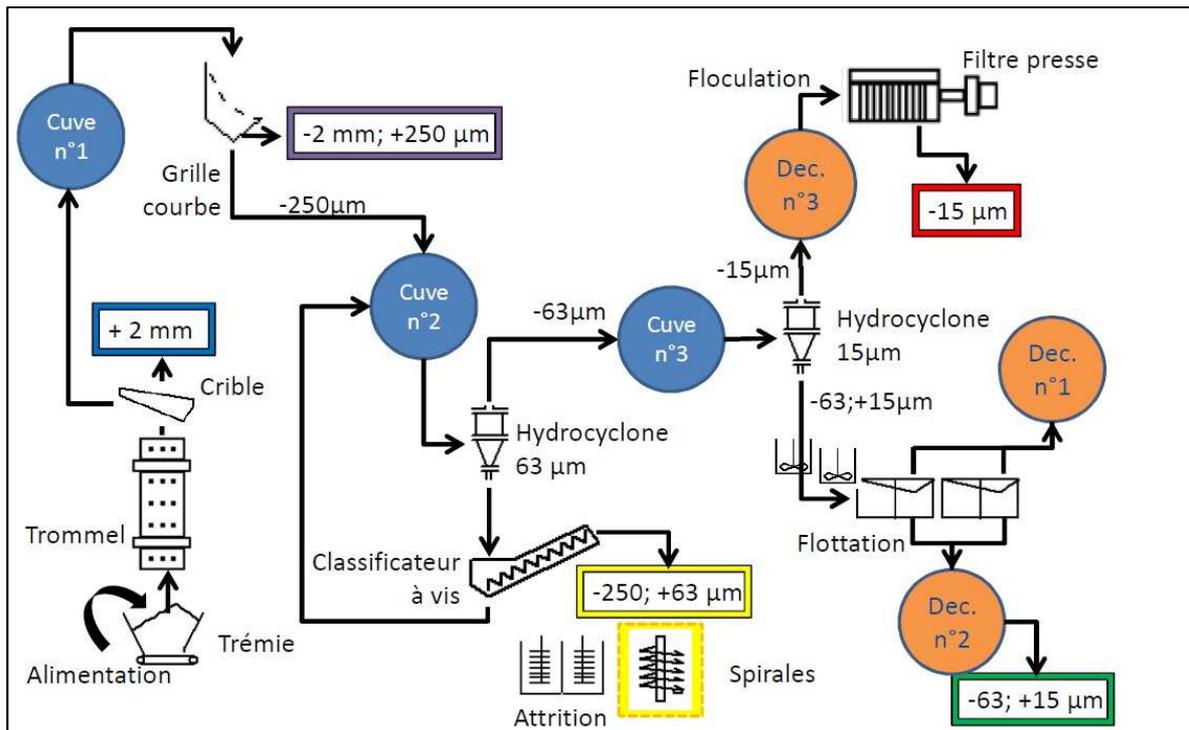


Figure 1.10: Schéma du traitement des sédiments par le procédé SOLINDUS (image CTP [71])

- La séparation électrochimique

Les procédés électrochimiques [63], [64], [72] impliquent de faire passer un courant entre une anode et une cathode placées dans le sédiment pollué, en présence d'eau. Les anions migrent vers l'électrode positive et les cations vers l'électrode négative. L'application du courant électrique cause aussi les phénomènes d'électro-osmose, d'électrophorèse et d'électrolyse. L'efficacité du traitement dépend de la densité du courant, du temps, de l'agitation, des propriétés du sédiment, ... Des réactifs peuvent être ajoutés en cours de traitement pour ajuster le pH ; en effet, la migration des ions H^+ et OH^- causent des modifications de pH favorisant la mobilité des éléments traces métalliques ou au contraire leur immobilisation.

A l'issue du traitement, les ETM sont récupérés par différentes techniques : par pompage de l'eau à proximité des électrodes, par des résines échangeuses d'ions, par précipitation/co-précipitation [63]. Ce traitement s'est montré efficace mais il existe peu d'applications à grande échelle [73].

1.5.2 Les traitements par immobilisation des ETM

Ces traitements consistent à immobiliser les ETM dans les sédiments sous des formes minérales moins solubles, comme les phosphates, ou par ajout de liants hydrauliques tels que le ciment, la chaux, etc. Les sédiments ainsi traités

sont susceptibles d'être réutilisés en les incorporant par exemple dans des matériaux de construction [74], mais le contenu total en métaux restant identique, le comportement à la lixiviation des matériaux produits doit être surveillé.

- La stabilisation/solidification par ajout de liants hydrauliques

L'ajouts de composés de type liants hydrauliques permet en même temps de stabiliser les polluants présents (notamment par augmentation du pH) et de solidifier la matrice des sédiments. Les composés utilisés sont la chaux, les cendres volantes, les laitiers de hauts-fourneaux, les ciments [19], [75]. Sous l'action de ces différents composés, les sédiments contenant une grande proportion d'eau se transforment en un solide massif. La lixivabilité des contaminants est ainsi diminuée en réduisant la surface de contact des déchets et leur perméabilité.

- L'ajouts d'amendements diminuant la lixiviation des ETM

L'ajout de divers amendements minéraux aux sols pollués a été largement étudié dans la littérature [76], [77], ainsi que dans le cas de stabilisation des sédiments *in-situ* [78]. Parmi les additifs les plus étudiés citons les argiles et les oxydes de fer. L'utilisation de sous-produits industriels peut être envisagée afin de diminuer les coûts. Ces amendements agissent en augmentant la capacité d'échange cationique ou le nombre de sites de sorption. Les phosphates ont été également étudiés [79], [80] dans l'optique de stabiliser les ETM dans les sols. Les phases phosphatées ajoutées (par exemple des phosphates de calcium) font augmenter la concentration de phosphates dans la solution du sol et favorisent la précipitation de phases phosphatées à base d'ETM, moins solubles que les formes initiales dans lesquelles se trouvent les métaux traces. Dans la même idée, la phosphatation directe à partir d'acide phosphorique a été développée pour traiter des déchets *ex-situ*, ce point est développé au paragraphe suivant.

- La phosphatation

Un des seuls procédés à l'échelle industrielle disponible actuellement en Région Wallonne pour traiter les boues de dragage polluées par les ETM est le procédé de phosphatation NOVOSOL® (Solvay) [81], exploité par la firme SEDISOL [82]. Les métaux sont stabilisés en mélangeant le sédiment à traiter avec de l'acide phosphorique. En présence de calcite, qui se dissout sous l'action de l'acide phosphorique, des phases minérales phosphatées à base de

calcium précipitent en piégeant les ETM. Ces derniers peuvent aussi précipiter sous forme de phase phosphatée « pure ». Le procédé NOVOSOL complet comprend une seconde étape de calcination visant à détruire les composés organiques. Ce procédé de calcination s'est montré efficace [81], [83] pour les polluants organiques mais participe également à la rétention des ETM.

Cependant la calcination est un traitement onéreux (coût estimé supérieur à 90€/T M.S. [71]). Dans le procédé exploité par SEDISOL, cette seconde étape a été remplacée par un procédé de bioremédiation en vue de dégrader les polluants organiques. Le traitement SEDISOL a un coût compris entre 30 et 80 €/m³ [12].

1.6 Résumé

Ce chapitre a présenté la problématique des sédiments pollués en Région Wallonne. Les caractéristiques physicochimiques des sédiments ont été présentées ainsi que la nature de leur pollution et les mécanismes de rétention possibles des éléments traces métalliques.

Afin de permettre la valorisation des sédiments de dragage pollués, au lieu de leur élimination pure et simple, des traitements doivent être appliqués. Compte tenu des coûts des différents traitements, la classification granulométrique des sédiments est une voie intéressante afin de diminuer le volume de matières polluées à décontaminer. Cependant, à l'heure actuelle en Région Wallonne, les filières de traitement à l'échelle industrielle manquent pour les sédiments de catégorie B, alors que ceux-ci constituent deux tiers du volume de sédiments. De plus, le procédé SEDISOL ne s'est pas montré optimal pour tous les sédiments traités.

La compréhension des phénomènes de rétention des ETM est importante afin d'améliorer les traitements existants. Elle participe également à l'évaluation des risques de transfert des ETM dans l'environnement suite à la valorisation éventuelle des sédiments. Dans le cadre de ce travail, trois échantillons de sédiments (plus exactement leur fraction limoneuse), issus de la plate-forme SOLINDUS, seront étudiés. Le chapitre suivant présente les méthodes utilisées pour caractériser ces échantillons et évaluer la mobilité des ETM qu'ils contiennent.

Chapitre 2 **Caractérisation et évaluation environnementale des sédiments de dragage**

2.1 Les différentes manières de caractériser la pollution métallique des sédiments

La caractérisation chimique des sédiments de dragage est importante pour évaluer une éventuelle pollution et catégoriser le sédiment aux yeux de la législation, ce qui déterminera sa filière de gestion, mais aussi pour sélectionner le traitement le plus approprié et évaluer le risque environnemental lié à la réutilisation du matériau. En fonction du but recherché, différents types de caractérisation sont possibles et sont souvent menées en parallèles [84], [85]. La connaissance de la mobilité des ETM est importante puisqu'elle est sensiblement plus représentative du risque que la concentration totale.

Les concentrations totales ou « pseudo-totales » permettent d'évaluer l'ampleur de la pollution en ETM. La différence entre les deux notions réside dans le fait que pour extraire la totalité des ETM, y compris ceux liés aux minéraux silicatés, de l'acide fluorhydrique doit être utilisé en mélange avec d'autres acides. Les protocoles n'utilisant pas l'acide fluorhydrique n'extraient donc pas la totalité des ETM, mais uniquement ceux considérés comme « disponibles » pour l'environnement [86].

La mobilité des ETM est déterminée entre autres par des essais de lixiviation en batch et permet de distinguer les éléments mobiles (ou biodisponibles) des fractions peu mobiles. En fonction de la solution utilisée, différentes fractions des ETM seront extraites. L'eau déminéralisée est utilisée

dans les tests de conformité des déchets, mais aussi par exemple le chlorure de calcium pour les études de biodisponibilité pour les plantes ou encore l'EDTA. De la même manière, le test de lixiviation en fonction du pH, faisant l'objet de la norme NBN EN 14429 [87], fournit une indication sur la stabilité physico-chimique du sédiment et sur son pouvoir tampon. Il permet également de déterminer les quantités d'ETM lixiviées en fonction du pH à l'équilibre.

Les tests en colonne de percolation ou lysimètre, quant à eux, sont des tests de lixiviation dynamique [88], [89], et sont plus représentatifs des conditions réelles que les tests en batch. Contrairement à ces derniers, où la lixiviation s'effectue sur un sédiment mis en suspension, l'eau percole ici dans un matériau structuré. Le rapport liquide sur solide est plus faible. De plus, les phénomènes de convection, dispersion et diffusion sont pris en compte. Ces tests sont réalisés pour évaluer le relargage de polluants dans des scénarios bien définis.

Le fractionnement des ETM dans le sédiment peut être déterminé par des extractions chimiques séquentielles. Le principe est d'extraire successivement, sur le même échantillon solide, les ETM liés aux différentes phases par l'utilisation de réactifs de forces croissantes. Par exemple le protocole unifié du Bureau Communautaire des Références (BCR) [90], utilise successivement de l'acide acétique (fraction échangeable et acido-soluble, liée aux argiles et aux minéraux facilement solubles), de l'hydroxylamine hydrochlorique (fraction réductible, liée essentiellement aux oxydes de fer et de manganèse) et du peroxyde d'hydrogène/acétate d'ammonium (fraction oxydable liée aux sulfures et à la matière organique). Couramment utilisé pour la caractérisation des sols et sédiments pollués, ce type de test souffre cependant d'un manque de sélectivité [59, 60] et est surtout utile pour comparer plusieurs échantillons entre eux, et non pour déterminer la spéciation exacte des ETM.

La figure 2.1 illustre l'utilité du test de lixiviation en fonction du pH pour évaluer la disponibilité des ETM (ici le cadmium) dans différentes conditions de pH, représentatives de différentes situations susceptibles d'être rencontrées. L'exemple est montré pour un échantillon de sol mais reste valable pour un sédiment. La gamme de pH 5-7,5 est approximativement la gamme de pH naturelle des sols et des sédiments et est donc représentative des conditions de pH rencontrées en cas de lixiviation par de l'eau ou bien en

cas d'épandage d'un sédiment/déchet sur un sol. Le relargage en milieu basique illustre la tendance qui prévaudrait en cas de traitement du sédiment/déchet avec par exemple de la chaux ou des liants hydrauliques, tandis que les pH acides sont représentatifs d'une acidification du milieu (oxydation de sulfures, pluies acides, ...). Les pH très acides permettent d'estimer la disponibilité des ETM, et donc la concentration pertinente à prendre en compte dans les études de biodisponibilité. Les résultats du test de lixiviation en fonction du pH sont comparés avec ceux d'autres extractions couramment réalisées sur les matériaux pollués (lixiviation au chlorure de calcium, à l'EDTA, ...). La concordance entre les différentes concentrations relarguées montre que le test de lixiviation en fonction du pH peut fournir les mêmes informations qu'un grand nombre d'autres test [93].

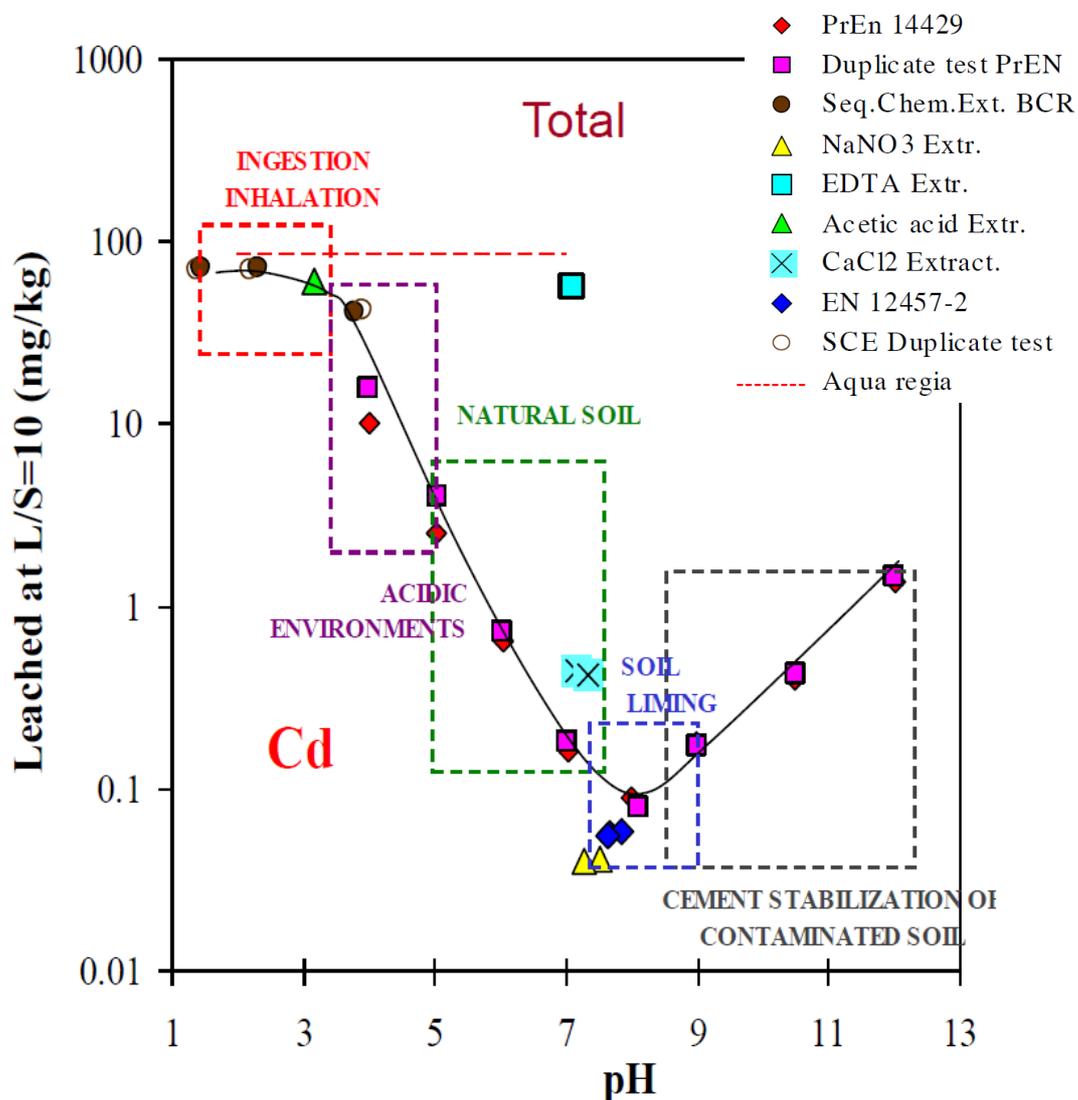


Figure 2.1: Illustration de la pertinence du test de lixiviation en fonction du pH pour estimer le relargage du Cd dans différentes situations [94]

2.2 Caractérisation expérimentale des sédiments de dragage et de la mobilité des ETM dans le cadre de ce travail

La suite de ce chapitre présente les méthodes utilisées pour caractériser les sédiments et la mobilité des ETM dans le cadre de ce travail. Outre les concentrations en ETM, d'autres paramètres sont intéressants à connaître, tels que la composition minéralogique ou la teneur en matière organique. Dans le but de modéliser le comportement des métaux (voir chapitre 3), les teneurs en oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, en acides humiques et fulviques ont été également quantifiées. Les protocoles détaillés et les informations concernant les techniques instrumentales utilisées se trouvent en annexes A et B.

Préalablement à chaque essai, la teneur en eau des échantillons a été déterminée par différence de masse entre un échantillon humide et le même échantillon après séchage 24h à 105°C, afin de pouvoir rapporter tous les résultats à une quantité donnée de matière sèche. Toutes les solutions ont été réalisées avec de l'eau ultrapure (eau déminéralisée purifiée par un appareil de marque Millipore) dont la résistivité est de 18,2 MΩ.cm à 25°C. La verrerie utilisée a été rincée à l'acide nitrique dilué avant utilisation afin d'éviter la contamination par les ETM.

2.2.1 Contenu « pseudo-total » en éléments traces métalliques

Les sédiments de dragage sont actuellement catégorisés suivant leur contenu total en polluants. Comme recommandé par l'AGW du 30/11/1995, la méthode 3050 B de l'U.S. Environmental Protection Agency [86] a été utilisée dans le cadre de ce travail. Les concentrations obtenues par ce protocole sont considérées comme « pseudo-totales », le mélange d'acides utilisé ne dissolvant pas l'entièreté des silicates. Les ETM liés à ces derniers sont considérés comme non réactifs dans la suite de cette étude.

La détermination des concentrations en éléments traces métalliques dans les échantillons a été réalisées par ICP-AES (Thermoscientific-modèle IRIS Intrepid II XSP) à la suite d'une attaque acide oxydante à chaud. Le protocole suivi consiste en la dissolution de 2 à 3 g de sédiment humide dans un mélange HCl/HNO₃/H₂O₂ (proportions en volumes de 3:2:1) dans un bécher sur plaque chauffante. Le mélange est chauffé à reflux durant 30 minutes et ensuite évaporé à quelques millilitres. Après refroidissement et filtration sur papier

filtre, la solution est amenée à un volume donné, avec de l'eau ultrapure, dans une fiole jaugée (par exemple 100 ml). L'analyse du contenu total en ETM a été réalisée en triplicat pour chaque échantillon.

2.2.2 Analyse de la matière organique

Comme expliqué au point 1.4, la matière organique joue un grand rôle dans la rétention des cations métalliques. Il est donc important de la quantifier. Cela a été réalisé via la mesure du carbone organique. De plus, pour modéliser la rétention des ETM, la quantité de matière organique « réactive » a été évaluée. Comme cela sera détaillé dans le chapitre 3, cette fraction « réactive » est considérée comme étant composée des acides humiques et fulviques.

a. Contenu total en carbone organique

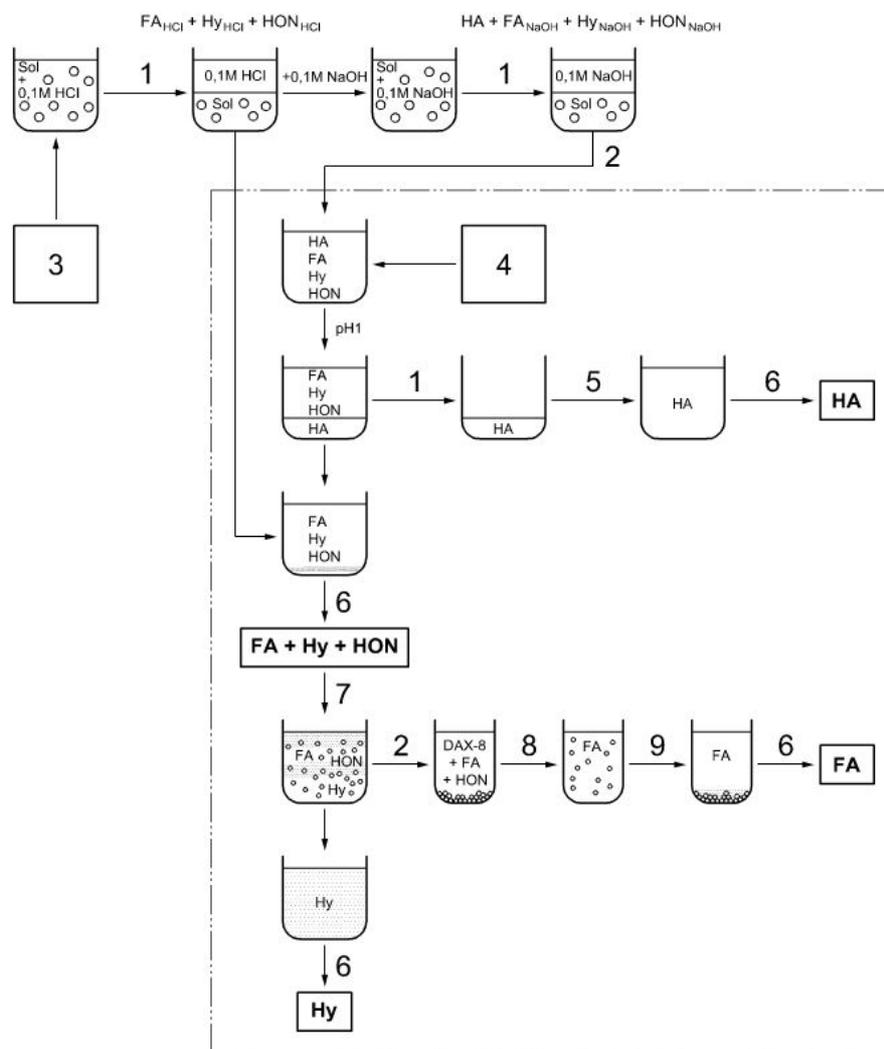
Le carbone organique total en phase solide a été déterminé en faisant la différence entre le carbone total et le carbone inorganique. Le carbone total a été mesuré à l'aide d'un analyseur de carbone Shimadzu (TOC-VCSH couplé au module SSM-5000A). Le principe de l'analyse est la combustion de l'échantillon solide (préalablement séché à 105°C et broyé) à une température de 900°C. Le carbone produit est transformé en CO₂ grâce à un flux continu d'O₂ et le CO₂ produit est quantifié par spectrométrie infrarouge.

Le carbone inorganique a quant à lui été mesuré par calcimétrie (calcimètre de Bernard). Le principe est de faire réagir de l'acide chlorhydrique concentré avec l'échantillon. Le carbone inorganique est dégazé sous forme de CO₂, qui est quantifié par la mesure du volume de gaz produit. A noter que l'analyseur de carbone permet également de mesurer le carbone inorganique, mais le calcimètre a été privilégié pour des raisons de reproductibilité des mesures. En effet, la forte teneur en carbonates des échantillons étudiés rendait difficile l'utilisation du système d'acidification du SSM-5000A (forte production de CO₂ et débordement des supports d'échantillons).

b. Fractionnement de la matière organique solide

Le fractionnement de la matière organique dans les échantillons solides fait l'objet de la partie 4 de la norme ISO-12782 [95], norme élaborée à partir des travaux de van Zomeren *et al.* [96]. Le protocole consiste en le fractionnement de la matière organique en fonction du pH (par

dissolution/précipitation des différentes fractions en fonction du pH, par l'ajout d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium), et permet de doser les acides humiques et fulviques, ainsi que les fractions « carbone organique hydrophile » (Hy) (composés de plus faibles poids moléculaires et ayant un rapport O/C plus élevé que les substances humiques, par exemple des sucres, acides carboxyliques de faibles poids moléculaires, ...) et « carbone organique neutre hydrophobe » (HON) (comprenant des molécules telles que des hydrocarbures, détergents, pigments, ...) [97]. Chaque fraction issue des différentes étapes du protocole a été analysée par l'analyseur de carbone Shimadzu TOC-VCSH. Ces différentes étapes sont illustrées à la figure 2.2 et détaillée dans l'Annexe A.2. La résine DAX-8 utilisée dans ce protocole est composée de méthacrylate de polyméthyle et permet de séparer les acides fulviques des composés non humiques.

**Légende**

- | | |
|---|--------------------------------------|
| 1 centrifugation | 5 dissolution des HA, KOH 0,1 M |
| 2 filtration | 6 analyse TOC |
| 3 point de départ pour les échantillons solides | 7 ajout de DAX-8, 1 h d'équilibrage |
| $Hy_{Tot} = Hy_{NaOH} + Hy_{HCl}$ | 8 dissolution des FA, KOH 0,1 M, 1 h |
| $FA_{Tot} = FA_{NaOH} + FA_{HCl}$ | 9 sédimentation, 5 min |
| $HON_{Tot} = HON_{NaOH} + HON_{HCl}$ | |
| 4 point de départ pour les échantillons liquides (voir l'ISO 12782-5) | |

Figure 2.2: Schéma du protocole pour le fractionnement de la matière organique solide [95]. Hy= fraction « carbone organique hydrophile » (totale, extractible dans NaOH ou HCl), HON=fraction « carbone organique neutre hydrophobe », FA=acides fulviques, HA=acides humiques

2.2.3 Analyse minéralogique

L'analyse semi-quantitative des principales phases minérales présentes dans les échantillons a été réalisée par analyse de la diffraction des rayons X (DRX). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Bruker-Siemens D5000 de l'unité de Géologie Fondamentale et Appliquée de l'Université de Mons. L'appareil utilise une anticathode de cuivre (radiation $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,541 \text{ \AA}$) opérée à 40 Kv et 30 mA. Les spectres ont été enregistrés de 5 à 70° 2 θ par pas de 0,02° avec 1s de temps d'intégration par pas. Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel EVA® de Bruker-Siemens.

Une analyse plus détaillée des minéraux argileux a également été réalisée après séparation des argiles et préparation d'échantillon orientés [98].

2.2.4 Extraction des oxydes de fer et d'aluminium

De même que pour la matière organique, les quantités d'oxydes et hydroxydes ont été déterminées en vue de la modélisation de la rétention des ETM par ces composés.

L'extraction des oxydes de fer amorphes et cristallins, ainsi que des oxydes d'aluminium fait l'objet des trois premières parties de la norme ISO-12782 [99]–[101]. Il s'agit de méthodes d'extractions chimiques sélectives utilisant différents réactifs :

- Un mélange de citrate trisodique, de bicarbonate de sodium et d'acide ascorbique pour l'extraction des oxydes de fer amorphes, avec agitation durant 24h à température ambiante ;
- Un mélange de citrate trisodique, d'acétate de sodium, de dithionite de sodium et d'acide acétique pour les oxydes de fer totaux, avec agitation durant 4h à 60°C;
- Un mélange d'acide oxalique et d'oxalate de sodium pour les oxydes d'aluminium, avec agitation durant 4h à température ambiante.

Cependant, après un essai préliminaire, la précipitation d'une phase minérale grisâtre avait été observée à l'issue de l'extraction des oxydes totaux. Compte tenu du pH acide de la solution d'extraction (pH initial=4,8) et du contenu important en carbonates des échantillons, l'hypothèse d'une précipitation de phases carbonatées avait été émise, pouvant fausser le résultat (en cas de précipitation de FeCO_3). L'extraction des oxydes de fer totaux a donc été réalisée par une autre méthode, utilisant une solution tamponnée à un pH de 7,3 (mélange de citrate-dithionite-bicarbonate CBD) [102]. La méthode CBD implique l'agitation des échantillons durant 4h à 70°C.

Les quantités de fer et d'aluminium extraites lors des différents protocoles (extractions réalisées en triplicats) ont été déterminées par mesure ICP-AES après filtration à 0,2 μm . La quantité d'oxydes de fer cristallins a été déterminée en faisant la différence entre les oxydes de fer totaux et les oxydes de fer amorphes. Les protocoles détaillés sont repris à l'annexe A.3.

2.2.5 Evaluation de la mobilité des ETM

a. Tests de lixiviation en batch

Les tests de lixiviation en batch se réalisent en réacteur fermé, au cours duquel le sédiment est mis en contact sous agitation (agitation par retournement) avec de l'eau ultrapure durant 24h, dans un rapport liquide sur solide (rapport L/S) de 10 L.kg⁻¹ (norme EN 12457-2 [103]). A la fin de l'essai, la phase liquide est récupérée et filtrée à 0,45 μm pour ne doser que les métaux dissous. L'opération est répétée trois fois successivement sur le même échantillon solide.

Dans le cadre de ce travail, les quantités mises en œuvre pour les essais sont de 10 g de matière sèche de sédiment pour 100 mL d'eau, mis en contact dans des bouteilles en HDPE ou FEP de 250 mL.

A l'issue des trois étapes, les lixiviats sont analysés :

- Par ICP-AES pour la détermination des concentrations en ETM (Zn, Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Cr) et éléments majeurs des sédiments (Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Si) ;
- Par colorimétrie, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (HACH DR 2800), pour les anions (nitrates, sulfates, chlorures) ;
- Par analyseur de carbone pour le carbone organique dissous.

Un blanc avec uniquement de l'eau ultrapure est également réalisé. Pour chaque échantillon étudié, le test a été réalisé trois fois afin d'évaluer la reproductibilité des observations.

Les quantités d'ETM relarguées à chaque étape sont sommées et les résultats comparés avec les valeurs de l'AGW du 30/11/1995. Ce test donne une mesure des ETM facilement mobilisables à pH « naturel » et sert à catégoriser les sédiments dont les concentrations en ETM sont intermédiaires entre les deux valeurs seuil. Le protocole détaillé utilisé pour ce test est présenté à l'annexe A.4.

b. Test de lixiviation en fonction du pH

Le test de lixiviation en fonction du pH, présenté au point 2.1 a également été réalisé sur les échantillons de sédiments.

Le test a été réalisé trois fois sur chaque échantillon afin d'évaluer la reproductibilité des résultats. Pour chaque point, un échantillon de sédiment est mis en contact avec de l'eau ultrapure et une quantité prédéfinie d' HNO_3 ou NaOH, de manière à obtenir un rapport liquide sur solide de 10 L.kg^{-1} (10 ou 15 g de matière sèche pour 100 ou 150 mL de liquide). Le mélange est alors agité par retournement durant 48h. A l'issue de ce temps, le pH est mesuré et la solution centrifugée et filtrée sur filtre seringue de $0,45 \mu\text{m}$ (en nylon ou acétate de cellulose). Comme pour le test de lixiviation en batch, les solutions sont analysées par ICP-AES (métaux en traces et majeurs), analyseur de carbone (carbone organique dissous) et spectrophotométrie UV-visible (anions majeurs). Le protocole détaillé se trouve à l'annexe A.5.

2.3 Résumé

Ce chapitre a exposé les différentes méthodes utilisées pour caractériser les sédiments étudiés, la mobilité des ETM qu'ils contiennent et les phases solides susceptibles d'intervenir dans leur rétention. Les résultats de ces tests seront présentés et commentés au chapitre 4. Ils seront de plus utilisés dans le cadre de la modélisation du comportement des ETM dans les sédiments. Les principes théoriques relatifs aux modèles utilisés sont présentés au chapitre 3.

Chapitre 3 **Modélisation géochimique du comportement des ETM dans les sédiments**

3.1 Généralités

La modélisation du relargage de contaminants par un sédiment pollué a pour but de prévoir l'évolution du matériau sur le long terme et d'étudier son comportement pour différents scénarios donnés, en situation de traitement ou de valorisation. La modélisation des équilibres thermodynamiques peut fournir un éclairage sur la distribution des ETM au sein des différentes phases des sédiments et sur la spéciation des ETM dans la phase liquide. La distribution des ETM entre la phase solide et la phase liquide peut être simulée dans des conditions physico-chimiques autres que celles des tests en laboratoire (rapport liquide sur solide différent, changement de conditions d'oxygénation, ajout d'amendements organiques ou minéraux, ...). Par contre, la simulation du relargage des ETM en conditions dynamiques, par exemple dans le cas d'un dépôt de sédiment soumis à des infiltrations d'eau, nécessite de prendre en compte en plus l'hydrodynamique du problème et la cinétique des phénomènes modélisés, ce qui sort du cadre de ce travail.

Une simulation adéquate des résultats expérimentaux permet de valider les hypothèses sur lesquelles se base le modèle et ainsi de s'assurer que les mécanismes les plus importants dans la rétention/le relargage des ETM ont été pris en compte.

Dans le domaine des sols pollués, des modèles d'adsorption simples, basés sur un coefficient de partition K_d , sont souvent utilisés, afin de prédire la partition des ETM entre la phase liquide et la phase solide et le transport des polluants dans le sous-sol ou dans les aquifères [104]–[106]. Parmi les

modèles simples on retrouve les modèles de Langmuir et Freundlich, basés sur la notion d'isotherme d'adsorption. Ces modèles, aisés à mettre en œuvre, ne permettent cependant pas d'expliquer les mécanismes de rétention des ETM qui sont liés aux charges de surface et ne sont valables que dans des conditions physico-chimiques limitées (conditions dans lesquelles les données ayant servi à la construction du modèle ont été acquises).

D'un autre côté, la modélisation géochimique mécanistique a comme concept d'expliquer les données expérimentales en prenant en compte les différents phénomènes physico-chimiques responsables de la rétention des ETM tels que la précipitation de phases minérales et l'adsorption. Dans le cas qui nous occupe, l'approche mécanistique a donc été logiquement choisie car le but est d'identifier les mécanismes de relargage des ETM et de pouvoir anticiper le comportement des sédiments dans différentes conditions.

Les modèles géochimiques peuvent tenir compte des phénomènes de sorption de manières différentes. La première approche, permettant en général de « caler » le modèle sur les résultats expérimentaux, utilise un « complexe adsorbant » censé prendre en compte toutes les phases retenant les ETM par sorption [107], [108], en plus des phases minérales. La seconde, appelée dans la littérature « multisurface » [109], [110], représente la sorption sur chacune des phases adsorbantes indépendamment les unes des autres en utilisant des modèles thermodynamiques possédant des jeux de paramètres suffisamment larges et cohérents, acquis dans différentes conditions chimiques (force ionique, pH,...). Cette manière de modéliser permet ainsi de réaliser des simulations dans des conditions différentes de celles prévalant dans les essais de laboratoire.

Divers travaux ont mis en œuvre une modélisation géochimique sur une matrice « sédiment », traitée ou non [108], [111], [112]. La modélisation « multisurface » du comportement d'ETM a également été réalisée sur des cendres d'incinération d'ordures ménagères [113], [114], des sols pollués ou non [74, 75], du béton [117], des déchets municipaux [118] ou encore des résidus miniers [119] avec des résultats globalement satisfaisants.

Afin d'identifier les mécanismes de rétention/relargage des ETM dans la fraction limoneuse des sédiments de dragage et de prédire le comportement des ETM, un modèle multisurface a été construit dans le cadre de ce travail en se basant sur le logiciel de calcul géochimique PHREECQ version 3.0 [120]. Ce chapitre présente les différents modèles thermodynamiques d'adsorption sur les composants des sédiments pris en compte (les oxydes, la matière organique et les argiles) ainsi que les caractéristiques principales des calculs

d'équilibre réalisés par PHREEQC. Enfin, une synthèse est présentée concernant les paramètres nécessaires aux simulations. La figure 3.1 illustre le principe global de la modélisation multisurface telle qu'appliquée dans le cadre de ce travail. Pour un élément donné (par exemple ici le cuivre), le logiciel de calcul géochimique est alimenté par les données expérimentales relatives au système à modéliser (quantités maximales disponibles pour chaque élément, quantités de surfaces adsorbantes, quantité de matière organique dissoute et solide), ainsi que par une base de données thermodynamiques et par différentes hypothèses relatives au système. Les simulations renvoient comme résultat la spéciation de l'élément en phase liquide (ions sous forme libre, complexés à la matière organique dissoute, sous forme d'ions complexes) et en phase solide (ions adsorbés à la matière organique solide, ions adsorbés sur d'autres surfaces, ions inclus dans des phase minérales).

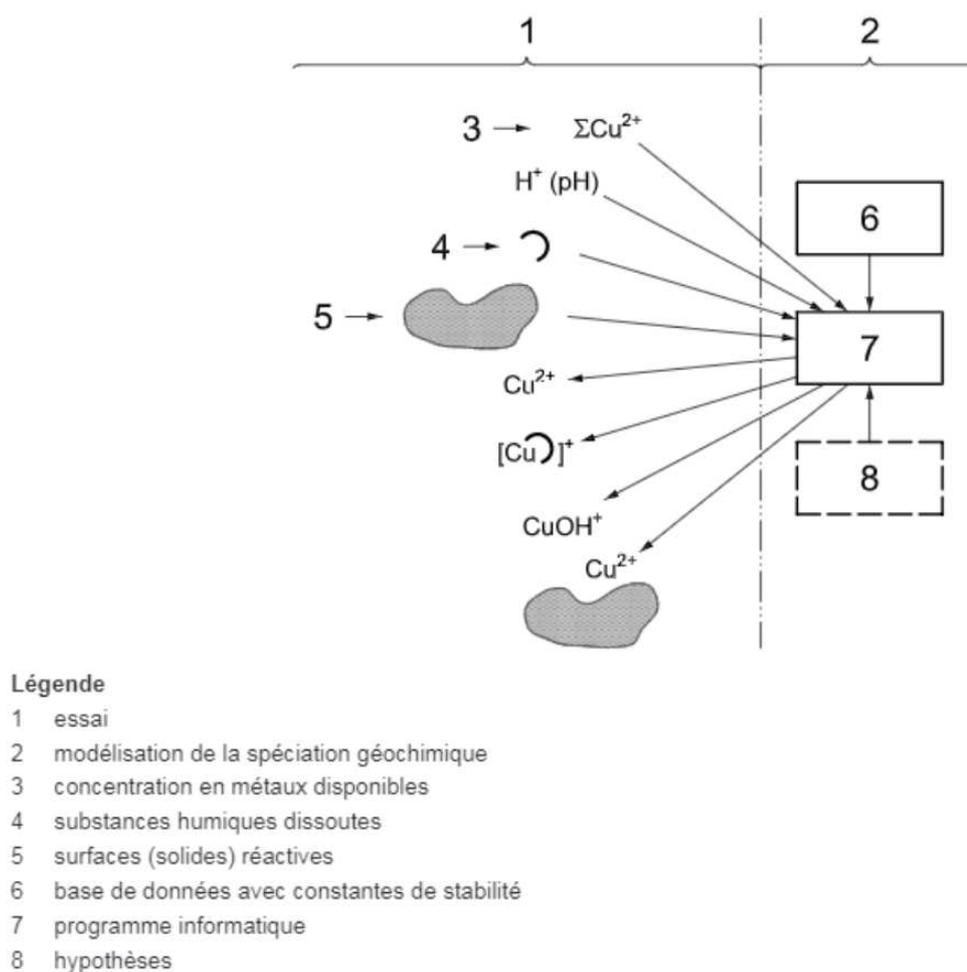


Figure 3.1: Principe de la modélisation multisurface et données d'entrées principales : exemple de la spéciation du cuivre [99]

3.2 Le logiciel de modélisation géochimique : PHREEQC

Le travail de modélisation a été réalisé à l'aide du logiciel de géochimie PHREEQC (version 3), développé par l'United State Geological Survey (USGS) [120]. Ce logiciel, développé en C++, est conçu pour réaliser une grande variété de calculs géochimiques en prenant en compte des phases liquides, solides et gazeuses. D'autres logiciels de géochimie existent, mais même si les méthodes numériques peuvent différer, ils sont généralement basés sur les mêmes modèles chimiques [121]. PHREEQC a l'avantage d'être librement disponible et modifiable. Il est de plus intégré au logiciel PHREEPLOT [122], permettant entre autres l'estimation de paramètres, et couplé au logiciel Hydrus 1D[123] qui permet de simuler l'hydrodynamique d'un système en une dimension, en zone saturée ou insaturée. Le couplage avec PHREEQC permet ainsi de prendre en compte les réactions géochimiques intervenant par exemple dans le transport de polluants dans les sols ou sédiments notamment.

Ce chapitre présente les modèles implémentés dans PHREEQC utilisés dans le cadre de ce travail, afin de simuler le comportement des ETM dans les sédiments.

3.2.1 Principe général du logiciel

PHREEQC permet de réaliser des calculs de spéciation en solution en prenant en compte une phase liquide et éventuellement une phase solide et/ou gazeuse. Pour cela, le logiciel se base sur un fichier d'entrée renseigné par l'utilisateur, avec toutes les conditions initiales du calcul : la composition de la phase liquide et son volume, la température, la composition de la phase solide éventuelle, le pH, ... Ce fichier est couplé à une base de données comprenant l'ensemble des données thermodynamiques et cinétiques nécessaires.

Parmi les mécanismes physico-chimiques pouvant être décrits avec le logiciel, citons notamment :

- la dissolution/précipitation de phases minérales pures ou de solutions solides ;
- les réactions d'oxydo-réduction ;
- le calcul d'équilibres entre une ou plusieurs phases liquides, gazeuses et solides ;
- des réactions de sorption sur les phases solides par complexation de surface ou échange ionique.

L'évolution temporelle du système peut également être suivie si les données cinétiques relatives aux différentes réactions sont spécifiées dans la base de données. La simulation du transport de matière en une dimension et en condition saturée est possible.

3.2.2 Spéciation en phase liquide

La concentration des différentes espèces ioniques en solution est calculée grâce à un système d'équations constitué des lois d'action de masse et d'un bilan d'électroneutralité. Les lois d'équilibres correspondent aux équations chimiques encodées dans la base de données. A chacune de ces équations chimiques correspond une constante d'équilibre K exprimée par la relation suivante :

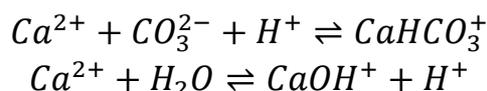
$$K = \prod_i^N a_i^{\nu_i} = \prod_i^N (\gamma_i c_i)^{\nu_i} \quad (3.1)$$

où ν_i est le coefficient stoechiométrique de l'espèce i , a_i son activité, c_i sa concentration et γ_i son coefficient d'activité.

Les équations chimiques en solution correspondent à des « associations ioniques » résultant en les différentes espèces d'un élément en solution (par exemple pour le calcium Ca : $CaOH^-$, $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^0$, ...). En solution, les ions à l'état libre existent très peu, il y a solvation par les molécules d'eau, mais en général on ne considère pas ce type de complexes explicitement. Par contre, on considère généralement deux types de complexes :

- les « paires d'ions », résultant de l'attraction électrostatique de deux ions de charges opposées. Dans ce cas, chaque ion garde sa sphère de solvation, on parle de complexe de sphère externe.
- les complexes au sens strict, pour lesquels les liens sont en partie covalents. On parle de complexe de sphère interne.

Par exemple, les réactions d'« association ionique » pour le calcium sont, entre autres, les suivantes (les réactions sont reprises ici comme écrites dans la base de données) :



Pour chaque équation, la dépendance de la constante d'équilibre vis-à-vis de la température est calculée soit grâce à la valeur de la variation d'énergie libre

de Gibbs de la réaction ($K = \exp(\Delta G^\circ/RT)$) soit grâce aux paramètres A_i de la relation (3.2) si ceux-ci sont disponibles dans la base de données.

$$\log K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2} \quad (3.2)$$

3.2.3 Calcul des coefficients d'activité γ_i

Il existe plusieurs modèles de solutions permettant le calcul des coefficients d'activité des espèces dissoutes. Le domaine d'applicabilité de ces modèles dépend de la force ionique I de la solution définie par

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (3.3)$$

où m_i est la molalité de l'espèce i en solution [mol.kg^{-1}] et z_i la charge des ions. PHREEQC permet de calculer les coefficients d'activité suivant un des trois modèles proposés :

- Par défaut, le modèle de Davies, valable jusqu'à $I = 0,5 \text{ M}$, est utilisé :

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (3.4)$$

- Le modèle de Truesdell-Jones [124] est valable pour des forces ioniques jusque 1 M . L'expression du logarithme des coefficients d'activité est donnée :

$$\log \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^0 \sqrt{I}} + b_i I \quad (3.5)$$

où A et B sont des constantes dépendant de la température et de la constante diélectrique ϵ , z_i est la charge de l'espèce i , I est la force ionique, a_i^0 et b_i sont des paramètres spécifiques à une espèce donnée. Si a_i^0 et b_i sont spécifiés dans la base de données, ce dernier modèle est automatiquement utilisé. Si b_i est égal à zéro, ce modèle se réduit au modèle étendu de Debye-Huckel valide jusqu'à environ $0,1 \text{ M}$.

- Pour des solutions concentrées (jusque I=6 M) des modèles comme celui de Pitzer [125], prenant en compte les interactions binaires et ternaires entre les molécules et les ions, doivent être utilisés. Une base de données pour ce modèle est disponible avec PHREEQC, mais les paramètres sont valables uniquement à la température de 25°C et à pression atmosphérique, et ce pour un ensemble limité d'espèces.

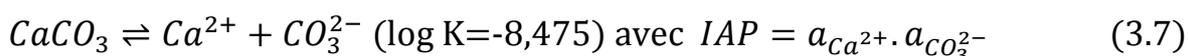
3.2.4 Dissolution et précipitation de phases minérales

De la même manière que pour les espèces en solution, les équations d'équilibre de dissolution/précipitation des phases solides minérales sont reprises dans la base de données. En cas de prise en compte d'une ou plusieurs phases solides, l'équation d'équilibre est ajoutée au système d'équations. En fonction de l'état de saturation de la solution vis-à-vis d'une phase solide, cette dernière précipite ou se dissout.

L'état de saturation de la phase liquide est déterminé grâce à l'indice de saturation (*SI-saturation index*). Ce dernier est une comparaison directe entre le produit de solubilité d'une phase minérale (*K*) et le produit des activités des ions en solution (*ion activity product-IAP*). Il est calculé par la relation suivante :

$$SI = \log(IAP) - \log K \quad (3.6)$$

Par exemple pour la dissolution de la calcite, la réaction reprise dans la base de données est la suivante :



Si le produit des activités des ions est inférieur au produit de solubilité, l'équilibre n'est pas atteint, l'indice de saturation est négatif et la phase minérale se dissout. Dans le cas inverse, la phase précipite. L'équilibre est atteint lorsque l'indice de saturation est nul. Pour une solution de composition donnée, la valeur des indices de saturation de différentes phases minérales peut fournir une indication sur les phases contrôlant la concentration d'une espèce donnée en solution. Dans PHREEQC, par défaut, le *SI* à la fin de la simulation est mis à zéro, c'est-à-dire que le logiciel calcule les concentrations de manière à atteindre l'équilibre avec l'ensemble des phases présentes, mais une autre valeur peut être spécifiée (pas d'équilibre avec la phase en

question). Il est aussi possible de contraindre, lors d'une simulation, l'absence de dissolution ou de précipitation d'une phase minérale.

3.2.5 Prise en compte d'une phase gazeuse

La présence d'une phase gazeuse peut être prise en compte dans le modèle de deux manières différentes :

- Soit les espèces gazeuses sont spécifiées comme des « phases d'équilibre », à l'instar des phases minérales pour lesquelles le SI est calculé (cf. point précédent). Le SI est alors égal à $-\log$ de la pression partielle. Par exemple, $SI_{CO_2} = -3,5$ équivaut à spécifier l'équilibre de la solution avec le CO_2 atmosphérique ($p_{CO_2}=0,0004$ atm).
- Soit une phase gazeuse de composition et de volume donnés est spécifiée avec le bloc « gas phase ». La phase gazeuse voit sa composition évoluer au cours de la simulation de manière à garder son volume ou sa pression constante.

3.2.6 Prise en compte de l'adsorption sur des surfaces solides

En plus des possibilités présentées ci-dessus, PHREEQC permet de prendre en compte la sorption sur des surfaces solides à l'aide de différents modèles décrits au point 3.3. La distinction est faite dans le logiciel entre les modèles d'échange d'ions (adsorption physique, non spécifique) et les modèles de complexation de surface.

3.3 Description des modèles thermodynamiques d'adsorption sur les phases solides constituant les sédiments

3.3.1 Les modèles d'adsorption des métaux sur les oxydes et hydroxydes métalliques (complexation de surface)

Pour rappel, les oxydes et hydroxydes métalliques (les oxydes principaux dans les sédiments intervenant dans la sorption sont les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse) peuvent retenir les ETM par adsorption, soit par formation de complexes de sphère interne ou par formation de complexes de sphère externe. Les modèles dits « de complexation de surface » permettent de modéliser la complexation des ETM par les groupes fonctionnels se trouvant à la surface des phases solides, dont les oxydes métalliques [124–126]. Mais les modèles de complexation de surface peuvent

aussi représenter la sorption par d'autres phases comme les argiles [127–130].

a. Généralités sur les modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface représentent l'adsorption en termes d'interactions de l'adsorbat avec les groupements fonctionnels -OH de surface et peuvent décrire la localisation des espèces adsorbées dans la double couche électrique [133]. La double couche est la zone à l'interface entre un solide et la phase liquide l'entourant, dans laquelle s'organisent des ions et contre ions pour compenser la charge de surface. Cette charge est due par exemple aux imperfections dans le réseau solide, au fait que les atomes en surface ne possèdent pas le même environnement qu'au cœur de la particule, et aux réactions d'adsorption elles-mêmes. Différents modèles de cette double couche ont été proposés au cours du temps, par exemple celui de Gouy-Chapman présenté à la figure 3.2, qui considère une décroissance exponentielle du potentiel ψ dans la double couche électrique en fonction de la distance à la surface.

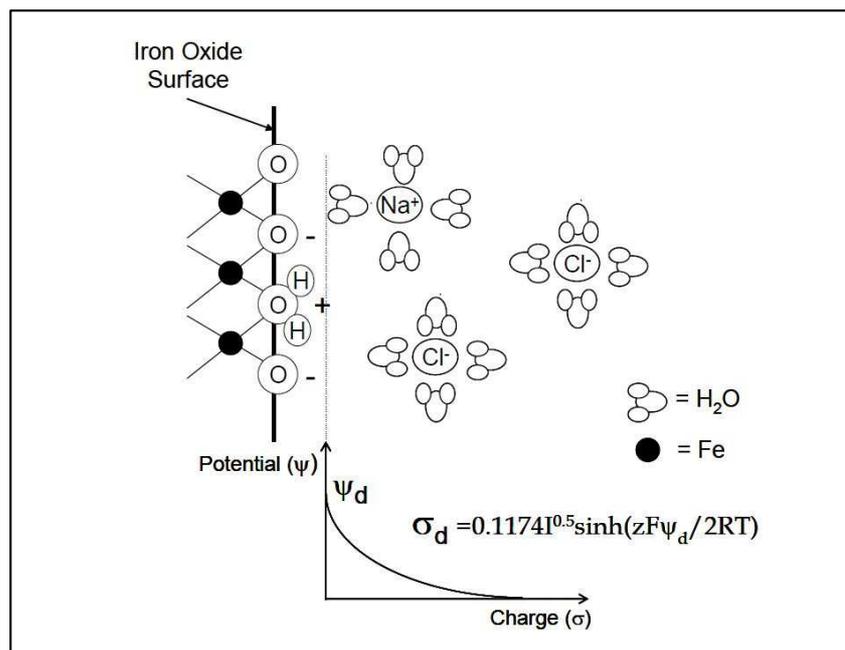


Figure 3.2: Représentation schématique de la double couche électrique de Gouy-Chapman à la surface d'un oxyde de fer [134]

La théorie de la complexation de surface se base sur les principes suivants :

- Les ions s'adsorbent par interaction avec les groupes fonctionnels de surface, par formation de liaisons covalentes ou paires d'ions ;

- Ces réactions de complexation sont décrites par des lois d'action de masse ;
- La charge de surface est variable, due à l'adsorption et au caractère acido-basique des groupes de surface (protonation/déprotonation en fonction du pH) ;
- Les effets électrostatiques sont pris en compte en introduisant un facteur correctif dans les lois d'actions de masse ; ce facteur correctif a pour base la théorie de la double couche électrique.

Les différents modèles de complexation de surface se différencient par la manière dont la double couche électrique est décrite, comme l'illustrent les figures 3.3 et Figure 3.4.

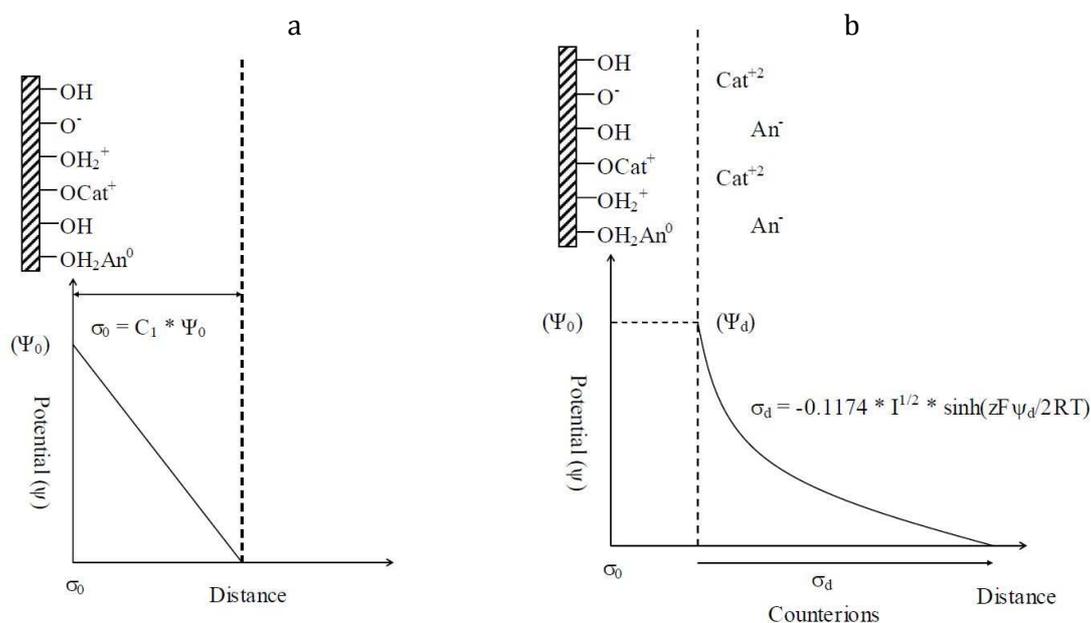


Figure 3.3 : Représentations schématiques de la double couche électrique comme utilisé dans les modèles à capacité constante (CCM-à gauche) et de la double couche diffuse (DLM-à droite) [134]

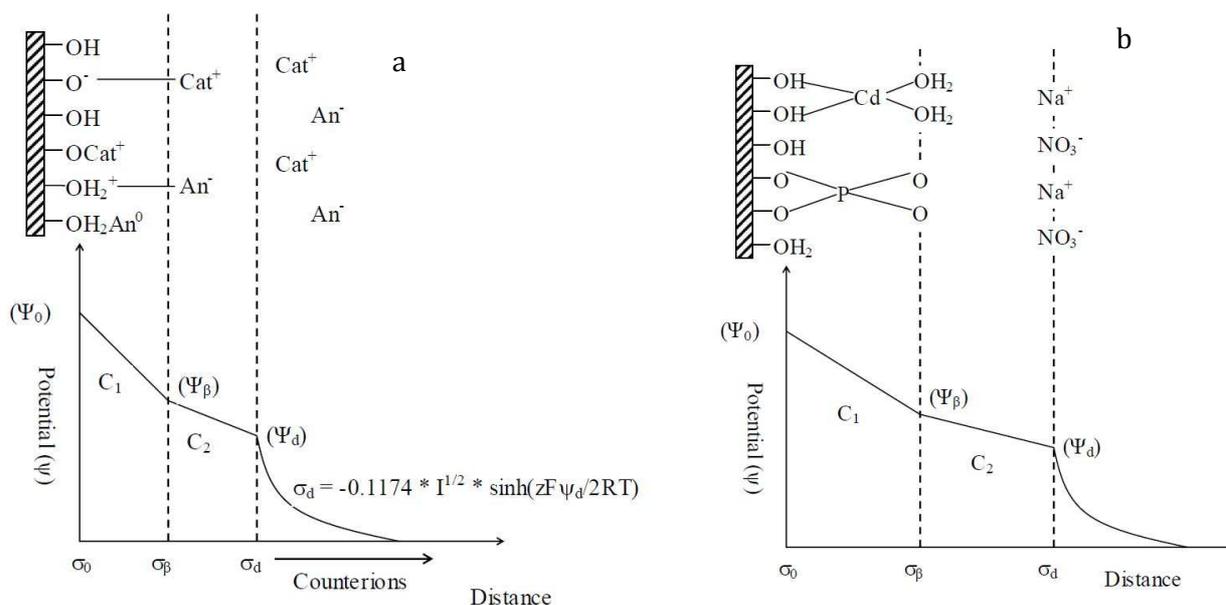


Figure 3.4: Représentations schématiques de la double couche comme utilisées dans les modèles de la triple couche (TLM-à gauche) et dans le modèle CD-MUSIC (à droite) [134]

Les modèles les plus utilisés sont les modèles à capacité constante (CCM-*constant capacity model*), à double couche diffuse (DLM-*double layer model*) et à triple couche (TLM-*triple layer model*). Le modèle CCM ne considère que la formation de complexes de sphère interne et une seule surface plane pour l'adsorption des ions (figure 3.3.a). Le modèle DLM considère également la formation de complexes de sphère interne, avec une surface plane pour l'adsorption des ions et une surface plane représentant la distance d'approche des contre ions (figure 3.3.b). Le modèle TLM considère trois plans à l'interface, le premier pour la formation de complexes de sphère interne, le deuxième (β) pour la formation de complexes de sphère externe (ions faiblement liés à la surface) et le troisième (d) délimitant la couche diffuse où se situent les contre ions (figure 3.4.a). Enfin, le modèle CD-MUSIC (Charge-Distribution MultiSite Complexation) se différencie des autres en prenant en compte l'environnement cristallographique des sites d'adsorption [135] au lieu de considérer que les charges portées par les sites de surface sont des nombres entiers (+1,0,-1) indépendantes de leur environnement (figure 3.4.b). Dans ce modèle, les ions faiblement liés à la surface sont situés dans le plan d , et la charge des cations adsorbés comme complexe de sphère interne est partagée entre le plan 0 et le plan β .

Les différents modèles de complexation de surface ont des complexités croissantes qui permettent de prédire l'adsorption dans une large gamme de conditions. Cependant, les modèles plus complexes nécessitent plus de

paramètres (4 paramètres pour le DDL, 5 pour le CCM, 8 pour le TLM et 8 pour CD-MUSIC dans le cas le plus simple) et sont donc plus difficilement applicables pour les différents systèmes rencontrés, particulièrement les systèmes naturels plus difficilement caractérisables.

Dans le cadre de ce travail, le modèle basé sur la double couche diffuse (DLM), développé par Stumm *et al.* [136], [137] et plus tard étendu par Dzombak et Morel (*Generalized Two-Layer Model*, GTLM) [126] a été sélectionné car nécessitant le moins de paramètres. De plus, un jeu de paramètres pour l'adsorption de nombreux cations et anions sur la ferrihydrite, un oxyde de fer amorphe, a déjà été déterminé pour ce modèle et est disponible dans la littérature [126]. Le modèle est implémenté dans le logiciel PHREEQC et est décrit en détail ci-dessous.

b. Le modèle généralisé de la double couche

Le modèle de complexation de surface à double couche diffuse est considéré comme un des modèles les plus simples. Il nécessite uniquement quatre paramètres : les constantes d'acidité de la surface adsorbante, la constante de complexation pour le métal adsorbé et le nombre de sites de surface.

Les hypothèses du modèle sont :

- Les sites de surfaces sont amphotères (neutre, chargés positivement ou négativement) ;
- Formation de complexes de sphère interne monodentés ;
- Deux zones à proximité de la surface :
 - o Le plan d'adsorption (H^+ , OH^- , Me^{2+}) ;
 - o Une couche diffuse ;
- Utilisation de la théorie de Gouy-Chapman pour la relation entre le potentiel électrostatique dans la double couche et la charge de surface :

$$\sigma = -0,1174 \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh\left(\frac{z \cdot F \cdot \psi}{2 \cdot R \cdot T}\right) [C/m^2] \quad (3.8)$$

où F est la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T est la température (K), ψ (V) est le potentiel de la double couche électrique, I est la force ionique, z est la charge de l'ion.

- Etats de référence :
 - o Dilutions infinies (milieux aqueux) ;
 - o Charge nulle (pour les espèces adsorbées).

Deux réactions sont donc utilisées pour décrire l'acidité de la surface (par exemple pour la surface de la ferrihydrite HFO : *hydrous ferric oxide*) :

- Une réaction de protonation :



- Une réaction de déprotonation :



Une ou plusieurs réactions supplémentaires décrivent la complexation des ions (ici un cation) sur la surface :



Pour ces trois réactions, la loi d'action de masse s'applique et la constante d'équilibre apparente s'exprime par (par exemple pour la première réaction) :

$$K^{app} = \frac{[Hfo_OH_2^+]}{[Hfo_OH].[H^+]\gamma_{H^+}} \cdot \exp\left(\frac{-F*\psi}{R*T}\right) = K^{int} \cdot \exp\left(\frac{-F*\psi}{R*T}\right) \quad (3.12)$$

où K^{app} est la constante d'équilibre apparente, K^{int} est la constante d'équilibre intrinsèque, $[i]$ est la concentration de l'espèce i et γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i en solution.

Dans le modèle étendu proposé par Dzombak et Morel, deux types de sites d'adsorption, à affinité forte et faible, sont considérés, avec pour chaque type de sites des constantes d'équilibre propres. Les paramètres du modèle proposés par Dzombak et Morel ont été déterminés en considérant la ferrihydrite comme un solide de formule $Fe_2O_3.H_2O$.

Le tableau 3.1 reprend les paramètres par défaut de ce modèle étendu. Les densités de sites et la surface spécifique ont été fixées à partir d'un grand nombre de données expérimentales acquises sur des ferrihydrites synthétiques (voir [126] pour de plus amples détails).

Tableau 3.1: Caractéristiques des hydroxydes de fer et d'aluminium dans le modèle de Dzombak et Morel [126]

Paramètres	Valeur
Surface spécifique HFO	600 m ² .g ⁻¹
Densité de sites de type « faible »	0,2 mol.mol ⁻¹ Fe
Densité de sites de type « fort »	0,005 mol.mol ⁻¹ Fe
Masse molaire HFO	89 g.mol ⁻¹

Les constantes de complexation des cations ont été déterminées par Dzombak et Morel à partir d'un ensemble de données expérimentales de sorption sur HFO, acquises en fonction du pH et à différentes forces ioniques, différentes concentrations en cations, en sorbants, ... Pour certains éléments métalliques cependant, les données ne couvrant pas un assez grand nombre de conditions, ou étant manquantes, les constantes de complexation ont été obtenues par Dzombak et Morel à partir de corrélations entre les valeurs de constantes de complexation obtenues expérimentalement et les constantes des réactions d'hydrolyse des cations. Le tableau ci-dessous reprend les valeurs des constantes de complexation pour les réactions avec la surface des oxydes prises en compte dans ce travail. Ces constantes, compilées dans les bases de données fournies avec PHREEQC, proviennent en majorité du travail de Dzombak et Morel.

Tableau 3.2: Constante de complexation des cations et anions considérés dans ce travail, pour le modèle de complexation de surface sur les oxydes de fer

Réaction	$\log K_1^{int}$ (sites forts)	$\log K_2^{int}$ (sites faibles)	Réf.
$Hfo_OH \rightleftharpoons Hfo_O^- + H^+$	-8,93	-8,93	[126]
$Hfo_OH + H^+ \rightleftharpoons Hfo_OH_2^+$	7,29	7,29	[126]
$Hfo_OH + Ca^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OCa^+ + H^+$	4,97	-5,85	[126]
$Hfo_OH + Mn^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OMn^+ + H^+$	-0,4*	-3,5*	[126]
$Hfo_OH + Mg^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OMg^+ + H^+$	-	-4,6*	[126]
$Hfo_OH + Co^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OCo^+ + H^+$	-0,46	-3,01	[126]
$Hfo_OH + Ni^{2+} \rightleftharpoons Hfo_ONi^+ + H^+$	0,37	-2,5*	[126]
$Hfo_OH + Cd^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OCd^+ + H^+$	0,47	-2,90	[126]
$Hfo_OH + Zn^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OZn^+ + H^+$	0,99	-1,99	[126]
$Hfo_OH + Cu^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OCu^+ + H^+$	2,89	0,6*	[126]
$Hfo_OH + Pb^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OPb^+ + H^+$	4,65	0,3*	[126]
$Hfo_OH + Fe^{2+} \rightleftharpoons Hfo_OFe^+ + H^+$	-0,95	-2,98	[138], [139]
$Hfo_OH + Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Hfo_OFeOH + 2H^+$	-	-11,55	[138]
$Hfo_OH + H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons Hfo_SO_4^- + H_2O$	7,78	7,78	[126]
$Hfo_OH + SO_4^{2-} \rightleftharpoons Hfo_OHSO_4^{2-}$	0,79	0,79	[126]
$Hfo_OH + CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons Hfo_CO_3^- + H_2O$	-	12,56	[140]
$Hfo_OH + CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Hfo_HCO_3^- + H_2O$	-	20,62	[140]
$Hfo_OH + CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons Hfo_CrO_4^- + H_2O$	10,85	10,85	[126]
$Hfo_OH + CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons Hfo_OCrO_4^{2-}$	3,9	3,9	[126]
$Hfo_OH + CrOH_2^+ \rightleftharpoons Hfo_OCrOH^+ + H_2O$	11,63	-	[126]

*valeurs obtenues à l'aide de corrélations

En vue de l'application du modèle dans le cas de la complexation des éléments traces métalliques dans les sédiments de dragage, les principales grandeurs à fixer seront les quantités de sites de sorption sur les oxydes disponibles dans les échantillons étudiés.

3.3.2 Les modèles d'adsorption des métaux sur la matière organique

La matière organique des sédiments est constituée d'un mélange complexe de molécules, de faibles poids moléculaires (acides organiques, amines...) ou haut poids moléculaires (acides humiques et fulviques). La complexation des éléments traces métalliques sur ces molécules est due à la présence de nombreux groupements fonctionnels, dont les plus importants sont les groupes phénoliques et carboxyliques [141], [142]. Les cations sont adsorbés sur les groupes fonctionnels suite à la déprotonation de ces derniers, induisant l'apparition de charges négatives. Deux types de modèles thermodynamiques [141] ont été développés concernant la sorption sur les substances humiques, se différenciant par la manière de prendre en compte la distribution des sites d'adsorption. En effet, à cause de la complexité chimique des acides humiques et fulviques, les groupes fonctionnels se trouvent dans des environnements chimiques distincts, ce qui induit des constantes d'acidité différentes pour un même groupement (ex : -COOH) mais sur des sites différents. Cette distribution des valeurs de pK_A est modélisée par les deux types de modèles disponibles comme étant une distribution continue ou discrète. Parmi les modèles à distribution continue, le plus usité est le modèle NICA-Donnan [143], [144]. Le terme « NICA » (*Non-Ideal Competitive Adsorption*) réfère à la partie du modèle décrivant la complexation des ions par des sites carboxyliques et phénoliques (sites de type A et de type B). Donnan est le nom du modèle électrostatique.

De même, différents modèles ont été proposés avec une distribution discrète des sites de sorption. Le plus abouti de ces modèles est celui initialement développé par Tipping et Hurley [145] au sein du logiciel WHAM (Windermere Humic Aqueous Model)[146] et plus tard étendu avec les modèles *Model IV* à *Model VII* [147], [148].

Les deux types de modèles ont été comparés dans la littérature et il a été montré que leurs performances étaient équivalentes [149], [150]. Le modèle VI a été choisi dans le cadre de ce travail pour évaluer la sorption des ETM sur la matière organique car il est plus facile à implémenter dans PHREEQC. En effet, les modèles de sorption par la matière organique et leurs paramètres ne sont pas, par défaut, disponibles dans PHREEQC.

Le Model VI utilisé dans ce travail est décrit dans le paragraphe suivant. De plus amples détails sur le modèle NICA-Donnan sont disponibles dans la littérature [143], [144], [151], [152].

a. Le Modèle VI

Le modèle VI peut être utilisé dans PHREEQC grâce à l'implémentation des paramètres du modèle dans la base de données, en utilisant le même formalisme que pour la complexation de surface sur les hydroxydes. Dans ce type de modèle, la distribution des sites d'adsorption est considérée comme discrète. On sélectionne donc un nombre de sites limité pour caractériser le comportement global de la molécule. Le modèle considère les molécules humiques comme des sphères rigides de taille uniforme, sur lesquelles les sites de sorption sont positionnés à la surface. On ne tient donc pas compte de l'influence possible de la conformation des molécules sur l'hétérogénéité des sites de sorption.

Le modèle VI est basé sur deux types de sites d'adsorption (sites carboxyliques A et sites phénoliques B), chaque type de sites étant subdivisé en 4 sous-groupes. Ces sites, une fois déprotonés, peuvent complexer les métaux sous forme de complexes monodentés, bidentés ou tridentés.

Les interactions sont décrites grâce à une constante d'équilibre intrinsèque (faisant l'hypothèse d'une charge nulle en surface) ainsi qu'un terme électrostatique ayant pour forme e^{2wZ} , avec w le facteur d'interaction électrostatique (dépendant de la force ionique I) et Z la charge de surface de la molécule (en $\text{éq } g^{-1}$). Par exemple, pour la déprotonation d'un groupe carboxyl suivant l'équation



la constante d'équilibre s'écrit :

$$K(Z) = \frac{[R-COO^-]a_{H^+}}{[R-COOH]} = Ke^{2wZ} \quad (3.14)$$

où $[i]$ est la concentration en solution de l'espèce i , a est l'activité en solution de l'ion H^+ , Z la charge totale de surface de la molécule (en $\text{éq}.g^{-1}$), K la constante de dissociation intrinsèque et w le facteur d'interaction électrostatique, donné par l'expression suivante :

$$w = P \log_{10} I \quad (3.15)$$

P est un paramètre ajusté à partir des données expérimentales afin d'adapter le terme électrostatique en fonction de la force ionique.

Les différents groupes fonctionnels présents en surface possèdent une large gamme de constantes de déprotonation pK . Le modèle considère deux types de sites A et B, décrits chacun par une constante de déprotonation médiane pK_A ou pK_B , et par un facteur ΔpK_A ou ΔpK_B décrivant l'étalement des valeurs de pK . Ces valeurs permettent de retrouver les valeurs de pK pour chacun des huit sous-groupes de sites à l'aide des relations suivantes :

$$pK_i = pK_A + \frac{(2i-5)}{6} \Delta pK_A \quad \text{pour } i=1-4 \quad (3.16)$$

$$pK_i = pK_B + \frac{(2i-13)}{6} \Delta pK_B \quad \text{pour } i=5-8 \quad (3.17)$$

L'abondance des sites de type A est de $n_A/4$ mol.g⁻¹ et celle des sites de type B de $n_A/8$ mol.g⁻¹.

De la même manière que pour les constantes de dissociation du proton, la complexation des métaux est traduite par deux constantes de complexation K_{MA} et K_{MB} . La distribution des valeurs de ces deux constantes est donnée par les paramètres ΔLK_1 (pour les huit types de sites de base) et ΔLK_2 (pour les sites bidentés (i,j) et tridentés (i,j,k), voir relations 3.18 et 3.19).

$$\log K(i, j) = \log K(i) + \log K(j) + x \cdot \Delta LK_2 \quad (3.18)$$

$$\log K(i, j, k) = \log K(i) + \log K(j) + \log K(k) + y \cdot \Delta LK_2 \quad (3.19)$$

x et y sont choisis de manière à décrire une hétérogénéité dans les forces de liaisons. Le lecteur peut se référer à [147] pour plus de détails.

De plus, la mesure selon laquelle deux ou trois sites sont suffisamment proches pour former un complexe bidenté ou tridenté est contrainte par un facteur de proximité f_{prB} ou f_{prT} déterminés géométriquement par Tipping et Hurley pour les acides humiques et fulviques. En théorie, cela amène à 36 combinaisons pour les sites bidentés et 120 pour les sites tridentés. Cependant, ce nombre a été réduit par les créateurs du modèle VI pour ne garder que 72 types de sites bi ou tridentés (en plus des 8 types de sites « simples » A et B).

Le modèle VI a été mis en œuvre dans le cadre de ce travail en implémentant les paramètres nécessaires dans la base de données de PHREEQC. Le modèle n'est pas disponible par défaut dans le logiciel mais a été

implémenté comme un modèle de complexation de surface (à l'aide du bloc « SURFACE »). Pour cela, un outil Excel développé par Marsac *et al.* [153] a été utilisé afin de respecter le formalisme de PHREEQC. A partir des paramètres déterminés par Tipping et Hurley [147] et des relations permettant de calculer le nombre de sites et les constantes de complexation qui leur sont associées, la feuille Excel génère la liste des 80 sites de sorption du modèle ainsi que des 80 réactions de complexation associées pour chaque cation étudié. L'outil calcule l'abondance de chaque type de site (en mol.g⁻¹ de substance humique) ainsi que les constantes de complexation pour chaque réaction définie. Le travail de Marsac *et al.* ne concernait que les acides humiques. Les paramètres relatifs aux acides fulviques ont été ajoutés dans le fichier Excel ainsi que les paramètres relatifs aux cations étudiés dans le cadre de ce travail afin de générer l'ensemble des paramètres nécessaires.

De plus, la surface spécifique associée aux acides humiques et fulviques dans PHREEQC a dû être ajustée de manière à transposer le terme électrostatique empirique du modèle VI dans le formalisme du modèle DLM du logiciel, comme cela a été fait dans différentes études de la littérature [153]–[155]. Dans PHREEQC, le terme électrostatique est de la forme $\exp\left(\frac{-F.\psi}{R.T}\right)$ avec la charge spécifique de surface donnée par la théorie de la double couche (voir théorie sur la complexation de surface) :

$$\sigma = -0,1174 \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh\left(\frac{z.F.\psi}{2.R.T}\right) [C/m^2] \quad (3.20)$$

où F est la constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($J.K^{-1}.mol^{-1}$), T est la température (K), ψ est le potentiel de la double couche électrique, I est la force ionique, z est la charge de l'ion.

La charge spécifique de surface est de plus fonction de la surface spécifique A des particules d'acides humiques et fulviques

$$\sigma = -\frac{ZF}{A} \quad (3.21)$$

Avec Z la charge de la molécule de substance humique (éq.g⁻¹).

Pour que les termes électrostatiques des deux modèles soient équivalents, il faut que la relation suivante soit vérifiée :

$$\exp\left(\frac{-F.\psi}{R.T}\right) = \exp(2P \log(I)Z) \quad (3.22)$$

où, pour rappel, P est un paramètre empirique. Or dans la théorie de la double couche,

$$\frac{F\psi}{2RT} = \ln(y + (y^2 + 1)^{0,5}) \quad (3.23)$$

$$\text{avec } y = \frac{\sigma}{0,1174*\sqrt{I}} = \frac{ZF/A}{0,1174*\sqrt{I}} \quad (3.24)$$

Et donc

$$\exp\left(\frac{-F*\psi}{R*T}\right) = (y + (y^2 + 1)^{0,5})^2 \quad (3.25)$$

Au final, A doit être ajustée en fonction de la force ionique et de la charge des substances humiques pour que l'égalité $\exp(2P \log(I)Z) = (y + (y^2 + 1)^{0,5})^2$ soit respectée.

Dans le modèle VI, le paramètre P a une valeur moyenne de -115 pour les acides fulviques et de -330 pour les acides humiques, pour des molécules de charge nette comprises entre -0,001 et -0,007 éq.g^{-1} pour les acides fulviques et entre -0,0003 et 0,005 éq.g^{-1} pour les acides humiques. Pour des forces ioniques comprises entre 0,01 et 0,5 (forces ioniques prévalant dans les solutions modélisées dans ce travail, excepté pour les pH très acides), la « surface spécifique » A calculée des acides fulviques varie entre 21 000 et 33 000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (valeurs arrondies). Pour les acides humiques, la « surface spécifique équivalente » calculée varie entre 6000 et 12 000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Des valeurs uniques de 27 000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et 9000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ont été choisies pour l'ensemble des simulations après avoir vérifié que les résultats étaient très peu impactés par les variations de surface spécifique présentées ci-dessus (et donc par l'aspect électrostatique). Ces valeurs de « surface spécifique équivalente » ont été assignées aux acides humiques et fulviques conformément à des études couplant PHREEQC au Modèle VI [153]–[156]. Cependant, ces valeurs n'ont pas de sens physique et sont anormalement élevées, comme cela a été mis en évidence par une étude récente [157]. Comme suggéré par cette dernière, l'emploi du modèle à capacité constante (CCM) plutôt que du modèle de la double couche (DLM) implémenté par défaut dans PHREEQC permettrait d'être plus cohérent, en adaptant la valeur de la capacité C_1 en fonction de la force ionique I . Cela n'a cependant pas été réalisé dans le cadre de ce travail.

Le tableau 3.3 reprend les paramètres moyens pour les acides humiques et fulviques déterminés par Tipping. Le tableau 3.4 reprend les paramètres relatifs aux différents éléments dont la complexation par la matière organique sera prise en compte dans cette étude.

Tableau 3.3 : Paramètres généraux du modèle VI pour les acides humiques et fulviques

Paramètre	Acides fulviques	Acides humiques
n_A	$4,8 \cdot 10^{-03}$	$3,3 \cdot 10^{-03}$
n_B	$4,8 \cdot 10^{-03}/2$	$3,3 \cdot 10^{-03}/2$
pK_A	3,2	4,1
pK_B	9,4	8,8
ΔpK_A	3,3	2,1
ΔpK_B	4,9	3,6
ΔLK_{1a}	0,5	-0,7
ΔLK_{1b}	2,1	0,8
P	-115	-330
f_{prB}	0,42	0,5
f_{prT}	0,03	0,065

Tableau 3.4 : Paramètres spécifiques du modèles VI pour les métaux pris en compte dans le cadre de cette étude

Métal	ΔLK_2	Acides fulviques	Acides humiques
		$\log K_{MA}$	$\log K_{MA}$
Mg	0,12	1,1	0,7
Al	0,46	2,5	2,6
Ca	0	1,3	0,7
Cr(III)	1,97	2,2	2,2
Mn	0,58	1,7	0,6
Fe(II)	0,81	1,6	1,3
Fe(III)	2,2	2,4	2,5
Co	1,22	1,4	1,1
Ni	1,57	1,4	1,1
Cu	2,34	2,1	2,0
Zn	1,28	1,6	1,5
Cd	1,48	1,6	1,3
Pb	0,93	2,2	2,0

En vue de l'application de ce modèle, la quantité d'acides humiques et fulviques (en phase solide et dissoute) dans les systèmes modélisés devra être déterminée. Le paragraphe 3.4 donne plus d'informations à ce sujet.

3.3.3 Les modèles d'échange ionique sur les argiles

En plus des oxydes de fer et d'aluminium et de la matière organique, les argiles sont le troisième constituant des sédiments susceptibles d'intervenir dans la rétention des ETM par adsorption. En effet, les argiles sont des phases minérales possédant des charges permanentes ou non et présentant des surfaces spécifiques importantes.

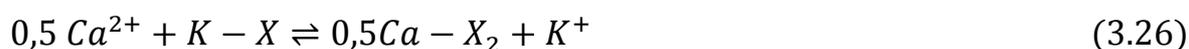
Afin de modéliser la rétention des ETM sur les argiles, deux types de modèles peuvent être utilisés : les modèles d'échange d'ions (physisorption, principalement sur les charges interfoliaires) et les modèles de complexation de surface. Ces derniers sont utilisés pour modéliser l'adsorption des cations sur les sites de surfaces des argiles [131], [158] et ont été décrits au point 3.3.1 dans le cas des oxydes.

Dans le cadre de ce travail, seul un modèle d'échange d'ions a été utilisé, celui disponible dans le logiciel PHREEQC, qui ne considère qu'un seul type de sites d'échange. Il existe par ailleurs des modèles d'échange multisites [159].

Le modèle d'échange d'ions utilisé se base sur les hypothèses suivantes [104] :

- Les sites d'échange sont toujours occupés par des ions échangeables remis en solution durant le processus d'échange ;
- La charge demeure constante ;
- Le nombre de sites d'échange disponibles pour l'adsorption est fixé (capacité d'échange cationique CEC).

Si l'on considère la surface « échangeuse » X et, par exemple l'échange de l'ion potassium par l'ion calcium, les modèles d'échange d'ions se basent sur l'écriture d'une réaction d'échange du type :



La loi d'action de masse permet d'exprimer la constante d'équilibre K de cette réaction :

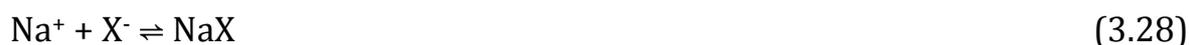
$$K_{Ca/K} = \frac{a_{CaX_2}^{0.5} a_{K^+}}{a_{KX} a_{Ca^{2+}}^{0.5}} \quad (3.27)$$

où a_i est l'activité de l'espèce i

La question est alors de choisir l'état de référence pour définir l'activité des espèces adsorbées (CaX_2 et KX dans l'exemple) et d'avoir une convention dans le cas des échanges hétérovalents (on peut en effet utiliser CaX_2 ou $Ca_{0.5}X$).

C'est pourquoi plusieurs conventions existent. PHREEQC utilise par défaut la convention de Gaines-Thomas, dans laquelle les activités des ions échangés sont exprimées comme des « fractions d'équivalent ». On définit la « fraction d'équivalent » N_i telle qu'elle corresponde à la fraction de charge échangeable occupée par un cation i . Cette fraction d'équivalent correspond à l'activité de l'ion i échangé sur l'argile. La somme des N_i vaut 1. En ce qui concerne l'échange d'ions hétérovalents, la convention de Gaines-Thomas prend comme référence l'espèce $Ca_{0.5}X$ dans le cas de l'exemple ci-dessus.

La réaction d'échange est considérée dans le logiciel comme deux demi réactions qui sont combinées pour donner la réaction globale. Ces deux demi réactions, ainsi que leur constante d'équilibre, doivent être spécifiées dans la base de données utilisée. Par exemple, les deux demi réactions pour l'échange entre le sodium et le zinc sont les suivantes :



Les coefficients d'échange des réactions présentes par défaut dans la base de données proviennent de Appelo et Postma [154].

Il semblerait que pour les ions à l'état de traces, le phénomène de complexation de surface soit prépondérant par rapport à l'échange d'ions, ce dernier concernant surtout les ions majeurs [160]. Cependant, dans le modèle construit lors de ce travail, l'adsorption des ETM sur les argiles sera considérée comme exposé ici.

Les paramètres nécessaires afin d'utiliser le modèle d'échange d'ions implémenté dans PHREEQC sont :

- La quantité de sites d'échange ;
- Le log K des demi-réactions d'échange pour les cations considérés.

3.4 Synthèse des modèles utilisés et des données nécessaires

La modélisation des interactions entre les ETM et la matrice des sédiments de dragage, à l'aide des modèles présentés ci-dessus, nécessite de nombreux paramètres et hypothèses. Comme expliqué au début de ce chapitre, la

méthodologie retenue pour modéliser les interactions entre les ETM et la matrice des sédiments est une approche multisurface. En plus des calculs d'équilibre pour la spéciation en phase liquide et la précipitation/dissolution de phases minérales pures, la sorption des ETM est prise en compte sur trois types de phases solides, les oxydes, les argiles et les acides humiques et fulviques, par des modèles séparés. Il est fait l'hypothèse de l'additivité des phénomènes, c'est-à-dire que les phases adsorbantes n'interagissent pas entre elles.

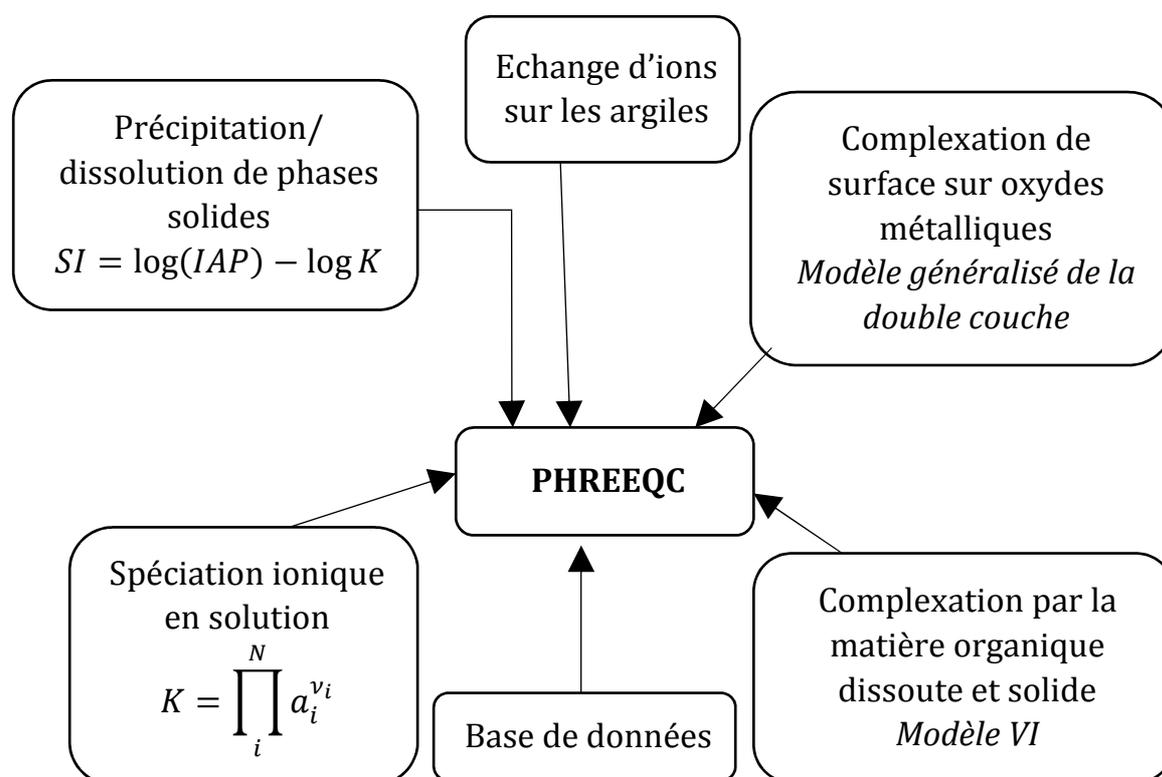


Figure 3.5 : Synthèse des modèles utilisés

3.4.1 Données relatives à la spéciation et aux phases minérales

Tout d'abord, afin de modéliser la spéciation en phase aqueuse des différents éléments et les équilibres avec des phases minérales pures, les constantes d'équilibre des réactions considérées doivent être connues. Les constantes utilisées dans le cadre de ce travail sont celles présentes dans la base de donnée MINTEQ [161] disponible avec le logiciel PHREEQC. Des ajouts ont été réalisés concernant la spéciation du cobalt ainsi que plusieurs phases minérales non présentes dans la base de données. Ces données ont été tirées d'autres bases de données « livrées » avec PHREEQC : lnl.dat [162],

Wateq4f.dat [163] et phreeqc.dat [164]. La base de données complète utilisée dans le cadre de ce travail est présentée dans l'annexe électronique à ce document.

En second lieu, les différents modèles de sorption utilisés nécessitent chacun un ensemble de paramètres/données d'entrée pour calculer la sorption des différents éléments. Celles-ci sont décrites au point suivant.

3.4.2 Données et hypothèses relatives aux modèles de sorption

Le modèle à double couche généralisé est utilisé pour calculer la sorption sur les oxydes de fer amorphes et cristallins, et sur les oxydes d'aluminium. En se basant sur différentes études de la littérature [113], [114], [165], la ferrihydrite 2-line (Hydrous Ferric Oxide-HFO) a été considérée pour représenter les hydroxydes de fer amorphes dans le sédiment. Les propriétés et les données d'adsorption proviennent de la compilation de Dzombak et Morel [126]. Les hydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$ sont également pris en compte, en utilisant les données relatives à la ferrihydrite suivant les recherches de Meima et Comans [114]. Enfin, l'adsorption sur les oxydes de fer cristallins est prise en compte avec les mêmes données mais en considérant une surface spécifique de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ au lieu de $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Le nombre de sites d'adsorption « forts » et « faibles » présents dans les sédiments est calculé à partir du nombre de moles de fer et aluminium extraites à l'aide des extractions chimiques de l'ISO 12782 (voir 2.2.4) et des relations (3.30) à (3.33) ci-dessous.

$$n_{faibles}^{am}(\text{mol}) = Fe_{am} \cdot \frac{0,2}{600/S_{Fe}^{am}} + Al_{am} \cdot \frac{0,2}{600/S_{Al}^{am}} \quad (3.30)$$

$$n_{forts}^{am}(\text{mol}) = Fe_{am} \cdot \frac{0,005}{600/S_{Fe}^{am}} + Al_{am} \cdot \frac{0,005}{600/S_{Al}^{am}} \quad (3.31)$$

$$n_{faibles}^c(\text{mol}) = Fe_c \cdot \frac{0,2}{600/S_{Fe}^c} \quad (3.32)$$

$$n_{forts}^c(\text{mol}) = Fe_c \cdot \frac{0,005}{600/S_{Fe}^c} \quad (3.33)$$

Fe_{am} (Al_{am}) et Fe_c (Al_c) sont le nombre de moles de Fe (Al) extraites par les procédures décrites au point 2.2.4, S_{Fe}^{am} (S_{Al}^{am}) et S_{Fe}^c sont les surfaces spécifiques considérées pour les oxydes amorphes et cristallins.

Pour la sorption sur la matière organique solide et dissoute, le modèle VI de Tipping a été utilisé. Comme cela a été expliqué au point 3.3.2, les constantes de complexation des cations sur les acides humiques et fulviques ainsi que l'abondance des sites (nombre de moles de chaque type de sites par gramme d'acide humique ou fulvique) ont été calculées à l'aide d'un outil Excel basé sur les paramètres du modèle. Le nombre de sites de complexation sur la matière organique solide à inclure dans le système est calculé à partir de la quantité d'acides humiques et fulviques en phase solide diminuée de la quantité dissoute. En phase solide, la quantité d'acides humiques et fulviques est estimée à partir de l'extraction décrite par la norme ISO 12782 partie 4 et décrite au point 2.2.2. Il a été fait dans cette étude l'hypothèse que les acides humiques et fulviques sont constitués à 50% de carbone [32]. En phase liquide, la quantité de matière organique dissoute réactive a été considérée comme constituant 30% de la matière organique dissoute totale, elle-même estimée à partir de la mesure du carbone organique dissous. La justification du choix cette valeur est présentée au point 5.1. Les relations (3.34) à (3.37) expriment le calcul du nombre de sites de sorption sur la matière organique solide et dissoute.

$$n_{AH}^{solide} (mol) = ab_{AH} \cdot \frac{100}{\%C_{HA}} \cdot (COT_{AH}^{solide} - COD \cdot \%AH_{COD}) \quad (3.34)$$

$$n_{AF}^{solide} (mol) = ab_{AF} \cdot \frac{100}{\%C_{FA}} \cdot (COT_{AF}^{solide} - COD \cdot \%AF_{COD}) \quad (3.35)$$

$$n_{AH}^{dissous} (mol) = ab_{AH} \cdot COD \cdot \%AH_{COD} \cdot \frac{100}{\%C_{AH}} \quad (3.36)$$

$$n_{AF}^{dissous} (mol) = ab_{AF} \cdot COD \cdot \%AF_{COD} \cdot \frac{100}{\%C_{AF}} \quad (3.37)$$

Dans ces relations, n est la quantité de sites sur les acides humiques (AH) ou fulviques (AF) en phase solide ou dissoute, ab (mol.g⁻¹ d'AH ou AF) est l'abondance de sites, COT^{solide} (g.kg⁻¹ de sédiment) est le carbone organique total mesuré lors de l'extraction des acides humiques ou fulviques de la phase solide, COD (g.kg⁻¹ de sédiment) est le carbone organique dissous mesuré en fonction du pH, $\%C$ est le pourcentage de carbone des acides humiques ou fulviques, $\%AH$ (ou AF)_{COD} est le pourcentage d'acides humiques (ou fulviques) dans la matière organique dissoute.

L'adsorption non spécifique sur les argiles est modélisée par un modèle d'échange ionique. Comme expliqué au point 3.3.3 les coefficients d'échange sont tirés d'une des bases de données disponibles avec PHREEQC. La quantité de sites d'échange X⁻ est calculée à partir de l'estimation de la quantité et du

type d'argiles identifiées par l'analyse DRX et par une estimation de leur capacité d'échange cationique (CEC en $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$) donnée par la littérature. Les estimations retenues pour la CEC sont de $30 \text{ cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ pour l'illite, $25 \text{ cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ pour la chlorite et $7,5 \text{ cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ pour la kaolinite[166].

$$X^-(\text{mol}) = (\% \text{ argile } 1. \text{CEC } 1 + \% \text{ argile } 2. \text{CEC } 2 + \dots) \cdot \frac{m_{\text{sed}}}{100} \quad (3.38)$$

3.5 Résumé

Afin de modéliser la rétention des ETM dans les sédiments, l'approche de la modélisation « multisurface » sera mise en œuvre à l'aide du logiciel PHREEQC. Pour représenter la sorption des différents éléments sur les phases solides des sédiments, différents modèles thermodynamiques existent et ceux utilisés dans le cadre de cette étude ont été décrits dans ce chapitre. La mise en œuvre de la modélisation et les résultats de simulation seront présentés au chapitre 5.

Chapitre 4 **Caractérisation expérimentale des échantillons de sédiments et de la lixiviation des métaux**

4.1 Description générale des échantillons

Les trois échantillons étudiés lors de ce travail constituent la fraction limoneuse de sédiments pollués traités par la plateforme SOLINDUS. Cette fraction est celle obtenue après l'étape d'hydrocyclonage du procédé de traitement présenté à la figure 1.10. Il s'agit de sédiments dragués dans le canal Nimy-Blaton (M2834) et dans le canal Charleroi-Bruxelles (à Dampremy pour le M4837 et à Seneffe pour le M5106). La figure 4.1 fournit la localisation des sites de prélèvements des trois sédiments bruts. En plus de la séparation physique des autres fractions granulométriques, le M5106 a subi un traitement de flottation afin de tenter de réduire la teneur en éléments traces métalliques qu'il contenait. Malgré ce traitement supplémentaire le différenciant des deux autres échantillons, le M5106 a été retenu pour cette étude car, comme cela sera montré dans la suite de ce travail, il contient encore de fortes concentrations en ETM.

Les échantillons ont été reçus à l'issue de leur traitement sur la plateforme SOLINDUS en juillet 2010 (M2834), juillet 2013 (M4837) et septembre 2014 (M5106 flotté) et ont ensuite été conservés dans des récipients hermétiques en polyéthylène à une température de 4°C afin de limiter les transformations physico-chimiques, notamment la transformation de la matière organique. Les essais de caractérisation des sédiments présentés dans ce travail ont été réalisés entre juin 2013 et juin 2016.

Les lots de sédiments reçus de la plateforme étaient de l'ordre de dix à vingt kilogrammes de sédiment humide (environ 20% d'humidité). Un sous échantillon d'environ un kilogramme a été constitué en prélevant aléatoirement dans l'échantillon de départ. Ce nouvel échantillon a été ensuite

homogénéisé manuellement. Lors de chaque essai, une quantité adéquate d'échantillon humide a été prélevée aléatoirement.

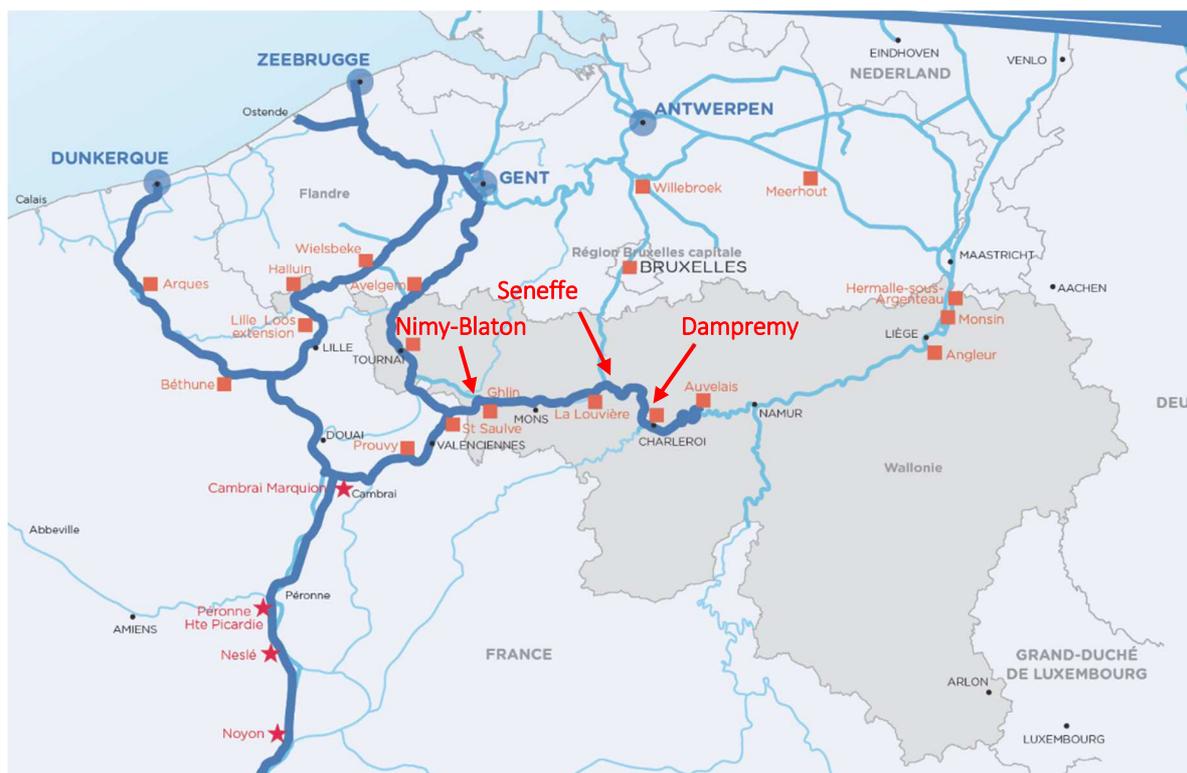


Figure 4.1 : Localisation des sites de prélèvements des échantillons étudiés

La granulométrie des fractions de sédiments issue de l'étape d'hydrocyclonage devrait être comprise entre 15 et 63 μm . Suivant le bon fonctionnement de la séparation sur la plateforme expérimentale, cette gamme de tailles de particules a été plus ou moins respectée. La granulométrie réelle des échantillons étudiés dans le cadre de ce travail est présentée à la figure 4.2. Les mesures ont été réalisées dans le cadre du projet SOLINDUS par le CTP et l'INISMa [167], [168]. Pour le M4837, la coupure granulométrique n'a pas été réalisée correctement et plus de 70% de l'échantillon est composé de particules de taille supérieure à 63 μm . Les échantillons M5106 et M2834 sont plus fins mais contiennent également plus de particules inférieures à 15 μm (particulièrement le M2834). A noter que la distribution granulométrique du M5106 est celle de l'échantillon avant flottation ; la distribution est susceptible d'avoir été modifiée par ce traitement de purification. Cependant, des résultats donnent une indication sur la granulométrie réelle par rapport à la granulométrie théorique.

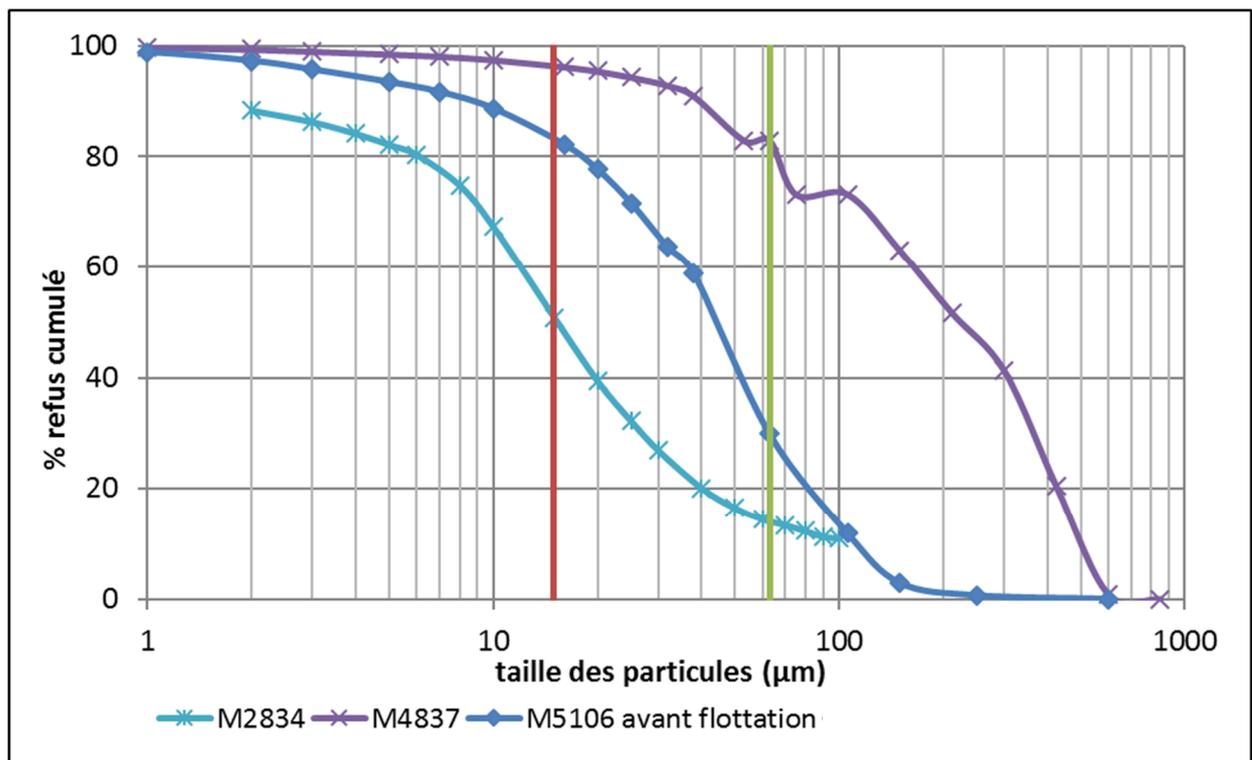


Figure 4.2 : Granulométrie de la fraction limoneuse des échantillons M2834, M4837, et M5106 (avant flottation pour le M5106)

4.2 Résultats de la caractérisation des sédiments et de la mobilité des ETM

Cette partie du manuscrit présente les résultats des caractérisations qui ont été menées sur les trois échantillons étudiés. L'ensemble des méthodes de caractérisation a été présenté au point 2.2. Les incertitudes de mesures présentées avec les résultats ont été calculées à partir des trois répétitions de l'expérience par la relation suivante :

$$u = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.1)$$

où s est l'écart-type des résultats obtenus et n le nombre de mesures réalisées. Si nécessaire (par exemple pour les concentrations relarguées cumulées), la loi de composition des incertitudes a été appliquée :

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2} \quad (4.2)$$

4.2.1 Caractérisation des échantillons

Le tableau 4.1 présente les caractéristiques chimiques et minéralogiques des échantillons M2834, M4837 et M5106. Le pH naturel des sédiments est le

pH mesuré à l'issue de la lixiviation à l'eau déminéralisée d'un échantillon de sédiment avec un rapport liquide sur solide de 10 L.kg⁻¹. Le pH est basique pour les trois échantillons testés. Le pourcentage d'humidité est présenté pour information et est la moyenne des pourcentages mesurés tout au long de l'étude, ce résultat ne variant de pas plus de deux ou trois pourcents au cours du temps.

Au niveau minéralogique, les trois échantillons contiennent essentiellement du quartz (SiO₂), de la calcite (CaCO₃) et de l'illite, qui est le minéral argileux le plus représenté. Des traces de chlorite et de kaolinite ont également été détectées dans les échantillons. Une analyse des minéraux argileux a été réalisée après séparation des argiles et préparation d'échantillons orientés. Ces analyses semi-quantitatives (voir tableau 4.2) ont confirmé que l'illite était l'argile majoritaire dans les échantillons (≥ 50%). L'échantillon M2834 se distingue par son contenu élevé en carbonates. Des traces de pyrite ont été relevées dans les échantillons, montrant que ces derniers n'avaient pas été complètement oxydés après le dragage, malgré le temps d'entreposage et le traitement physique en lui-même (ajout d'eau et contact avec l'atmosphère). Le plus grand pourcentage en pyrite dans l'échantillon M5106 est potentiellement dû au traitement par flottation, faisant appel à des réactifs sulfurés. Les quantités déterminées restent néanmoins faibles et proches de la limite de détection de l'analyse DRX, qui est de un à quelques pourcents. Les spectres DRX des trois échantillons sont repris à l'annexe D.1.

Le tableau 4.1 présente également les concentrations pseudo-totales en ETM mesurées dans les échantillons et les compare avec la teneur maximale admissible (TMA) et la teneur de sécurité (TS) de l'AGW du 30/11/1995. En se basant sur ces valeurs limites, l'échantillon M2834 ne peut pas être classé A ou B directement, mais doit d'abord subir un test d'élution. En effet pour cet échantillon, le cadmium, le cobalt et le plomb présentent des concentrations intermédiaires entre les deux limites. Le sédiment M4837 est classé A, tandis que le M5106 est directement classé B du fait des concentrations en plomb et en zinc. Les trois échantillons présentent des degrés de pollution divers ; le M5106 peut être considéré comme très pollué, le zinc ayant une concentration plus de trois fois supérieure à la limite haute, et plus de deux fois supérieure pour le plomb.

Tableau 4.1: Principales caractéristiques des échantillons M2834, M4837 et M5106. Les résultats exprimés par unité de masse le sont par rapport à la matière sèche. Pour les ETM, les valeurs en gras dépassent les TS et les valeurs en italiques et soulignées les TMA.

	Unité	M2834	M4837	M5106	TMA	TS
pH _{eau}		7,6	8,1	8,2		
% humidité	% massique	22,9±0,2	17,4±1,2	24,1±1,4		
Cd		<i>6,9 ± 0,3</i>	2,9± 0,2	<i>8,5 ± 0,3</i>	6	30
Co		<i>54,3 ± 2,7</i>	5,4± 0,3	9,3 ± 0,1	25	100
Cr		58,0 ± 4,3	32,0 ± 6,4	174 ± 4	200	460
Cu	mg.kg ⁻¹	94,0 ± 6,6	61,0 ± 6,8	72,4 ± 1,4	150	420
Ni		34,6 ± 1,3	18,2 ± 1,4	39,3 ± 1,7	75	300
Pb		<i>434,0 ± 4,9</i>	128 ± 4	2629 ± 53	250	1500
Zn		1149 ± 19	585 ± 55	8707 ± 172	1200	2400
Quartz		37	70	54		
Albite		9	5	7		
Calcite		37	6	9		
Gypse		-	2	-		
Chlorite	%	1	-	4		
Illite	massique	15	10	10		
Kaolinite		-	1	3		
Pyrite		1	1	5		
Ankerite		-	-	1		
Hematite		-	-	4		
Dolomite		-	5	3		
COT	g.kg ⁻¹	91±5	106±2	188±6		
AF	mg.kg ⁻¹ C	477 ^a	181±23	1117±223		
AH		20±1	12±4	300±133		
Oxydes de Fe amorphes	mg.kg ⁻¹ Fe	2578±181	2548±112	3627±151		
Oxydes d'Al amorphes	mg.kg ⁻¹ Al	1871±21	894±20	5593±10		
Oxydes de Fe totaux	mg.kg ⁻¹ Fe	2954±44	3674±577	3905±33		

^a L'intervalle de confiance pour cette mesure n'est pas disponible suite à des problèmes expérimentaux

Tableau 4.2: Analyse semi-quantitative du contenu argileux des échantillons

	M2834	M4837	M5106
Illite	50%	60%	50%
Kaolinite	20%	10%	15%
Chlorite	30%	30%	15%
Smectite	-	-	20%

Au niveau des phases réactives, les teneurs en oxydes de fer amorphes sont du même ordre de grandeur pour les trois échantillons, de l'ordre de 2 à 3 g de fer extraits par kilogramme de sédiment. Au niveau des oxydes d'aluminium, le M5106 présente des concentrations plus importantes que les deux autres échantillons. Compte tenu des quantités d'oxydes totaux extraites, le M2834 a une teneur en oxydes de fer cristallins d'environ 375 mg de Fe.kg⁻¹, le M4837 de 1000 mg de Fe.kg⁻¹ et le M5106 de 278 mg de Fe.kg⁻¹.

Les trois sédiments présentent des teneurs en matière organique assez élevée en comparaison avec des résultats publiés dans la littérature sur des sédiments « bruts » [20], [165-167], le carbone organique total (COT) constituant environ 10% en poids de la matrice pour le M2834 et le M4837, alors qu'il représente près de 20% pour le M5106. Cela est probablement dû au fait que les échantillons étudiés ici sont constitués des fractions les plus fines des sédiments dans laquelle se concentre habituellement la matière organique. Les quantités d'acides humiques et fulviques (AH et AF) extraites, c'est-à-dire de matière considérée comme réactive vis-à-vis des ETM, sont très faibles, représentant pour les trois échantillons moins de 1% du carbone organique total. En outre, les autres fractions de carbone organique extractibles par la méthode employée, les composés hydrophiles et hydrophobes, étaient également présents en très faibles proportions, excepté la fraction hydrophile du M5106 qui s'élevait à environ 35% du carbone organique total. La quasi-totalité (sauf pour le M5106) du carbone organique serait dès lors associée à de la matière organique insoluble (humine). Cette faible proportion de matière organique réactive (selon le protocole défini dans la norme ISO 12782) avait également été observée dans d'autres études dans des sédiments marins [112] et fluviaux [172].

4.2.2 Lixiviation batch à l'eau déminéralisée en cascade

Selon l'AGW du 30/11/1995, les sédiments présentant une teneur en polluants intermédiaire entre les deux limites de concentrations doivent subir un test d'éluion pour les catégoriser en fonction du relargage des polluants. Afin de caractériser le relargage des ETM des trois échantillons et de les comparer, le test de lixiviation en batch a été réalisé sur les trois sédiments. Les quantités relarguées cumulées d'ETM sont présentées dans le tableau 4.3. Les concentrations des autres ions mesurées lors de ce test sont présentées à l'annexe D.2, ainsi que le détail des analyses pour chaque étape du test.

Il ressort de ce test, décrit au point 2.2.5, que les trois sédiments étudiés devraient être classés B au regard de la législation sur les boues de dragage, si

seul le relargage des ETM était pris en compte. Les ETM posant un problème sont le nickel, le plomb et le zinc pour le M2834, le cuivre, le plomb et le zinc pour le M4837 et le zinc pour le M5106. L'ampleur du relargage n'est pas forcément liée à la concentration pseudo-totale mesurée précédemment, comme déjà mis en évidence dans la littérature [173]. Cela est particulièrement visible pour le zinc et le plomb, le M5106 très pollué relargue les mêmes concentrations voire moins que les autres échantillons.

Tableau 4.3: Quantités cumulées des ETM relargués lors du test de lixiviation en batch (3 étapes). Les valeurs en gras dépassent les quantités maximales lixiviée spécifiée dans l'AGW.

mg.kg⁻¹ M.S.*	Quantité max. lixiviée AGW	M2834	M4837	M5106
Cd	0,10	0,07 ± 0,01	<0,036**	<0,036**
Co	0,50	0,24 ± 0,01	<0,036**	<0,036**
Cr	0,50	0,068 ± 0,002	0,047±0,002	0,32 ± 0,01
Cu	2,00	0,23 ± 0,03	2,0±0,7	0,14 ± 0,01
Ni	0,50	1,00 ± 0,06	<0,039**	<0,039**
Pb	0,50	0,5 ± 0,1	2,1±0,2	0,31 ± 0,03
Zn	2,00	4,8 ± 0,4	4,2±0,6	2,31 ± 0,07

* : M.S.=matière sèche

** : inférieur à la limite de détection de l'ETM considéré

4.2.3 Lixiviation en fonction du pH

La figure 4.3 présente les concentrations relarguées (en mg par kg de matière sèche) en fonction du pH pour les sept ETM étudiés (Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Cu, Cr) dans le cas des trois sédiments. La concentration pseudo-totale dans chaque échantillon est présentée pour comparaison avec les concentrations maximales relarguées, ainsi que la limite de quantification de la méthode d'analyse (ICP-AES). Le test de lixiviation en fonction du pH a été réalisé trois fois sur chaque sédiment, afin d'évaluer la reproductibilité des observations. Les résultats présentés mettent en évidence une différence de comportement des ETM pour certaines des expériences : à pH équivalent, le relargage observé est parfois différent d'un ordre de grandeur. Cela pourrait s'expliquer par un manque d'homogénéité des sous échantillons ou par des phénomènes différents se produisant lors du test (précipitation de phases minérales, oxygénation différente des solutions, ...) malgré la reproduction stricte du mode opératoire.

Tous les ETM étudiés sont relargués en grandes concentrations à pH acide, avec un minimum autour du pH neutre ou légèrement basique. Une augmentation des concentrations passant en solution est observée à pH basique dans la plupart des cas. Cela est particulièrement marqué pour le cuivre. Les quantités maximum relarguées varient en fonction des ETM, comme illustré par les valeurs présentées au tableau 4.4. Les éléments les plus mobiles en milieu acide sont le Zn, le Cd, le Pb et dans une moindre mesure le Cu. Le Ni, le Cr et le Co sont moins mobiles.

Tableau 4.4 : Maximum relargué (en % par rapport au contenu pseudo-total) pour les ETM étudiés

% max relargué lors du test EN 14429	M2834	M4837	M5106
Zn	84%	83%	97%
Cd	100%	95%	100%
Pb	100%	94%	87%
Cu	68%	89%	55%
Ni	66%	50%	23%
Cr	18%	30%	33%
Co	60%	52%	23%

En valeur absolue, les concentrations relarguées à pH acide sont proportionnelles aux concentrations totales : le sédiment le plus pollué relargue plus d'ETM. Par contre à pH neutre et basique, les ordres de grandeur des concentrations relarguées sont les mêmes quel que soit le contenu total en un ETM donné. Cela illustre une fois de plus que la concentration totale n'est en rien un indicateur de l'impact potentiel de la mobilisation des ETM.

La figure 4.4 présente le relargage des éléments majeurs et/ou non polluants des trois sédiments étudiés.

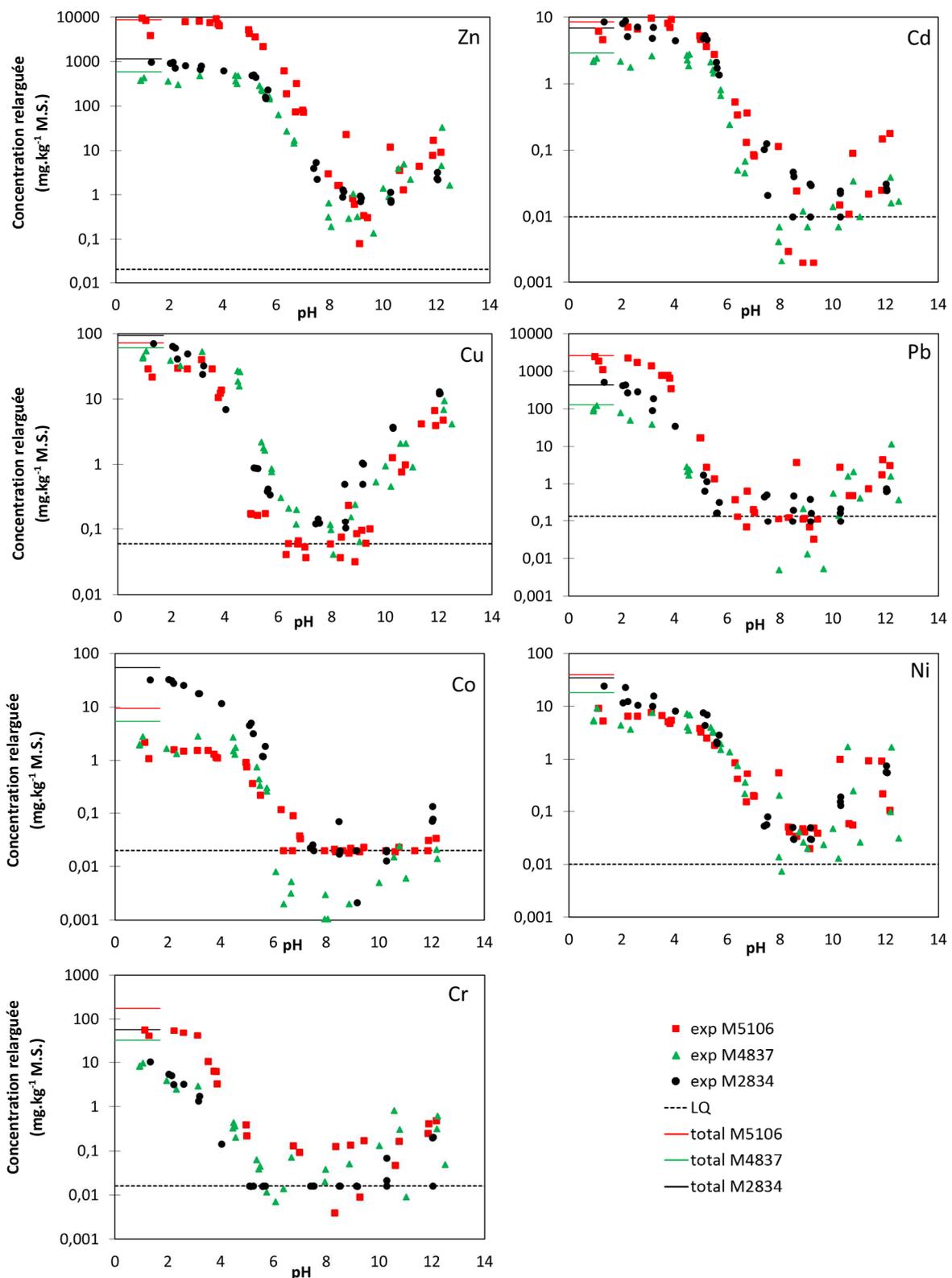


Figure 4.3: Concentrations relarguées expérimentales des sept ETM étudiés, contenu pseudo-total et limite de quantification (LQ) de l'analyse par ICP-AES pour chaque ETM; comparaison des trois échantillons M2834, M4837 et M5106

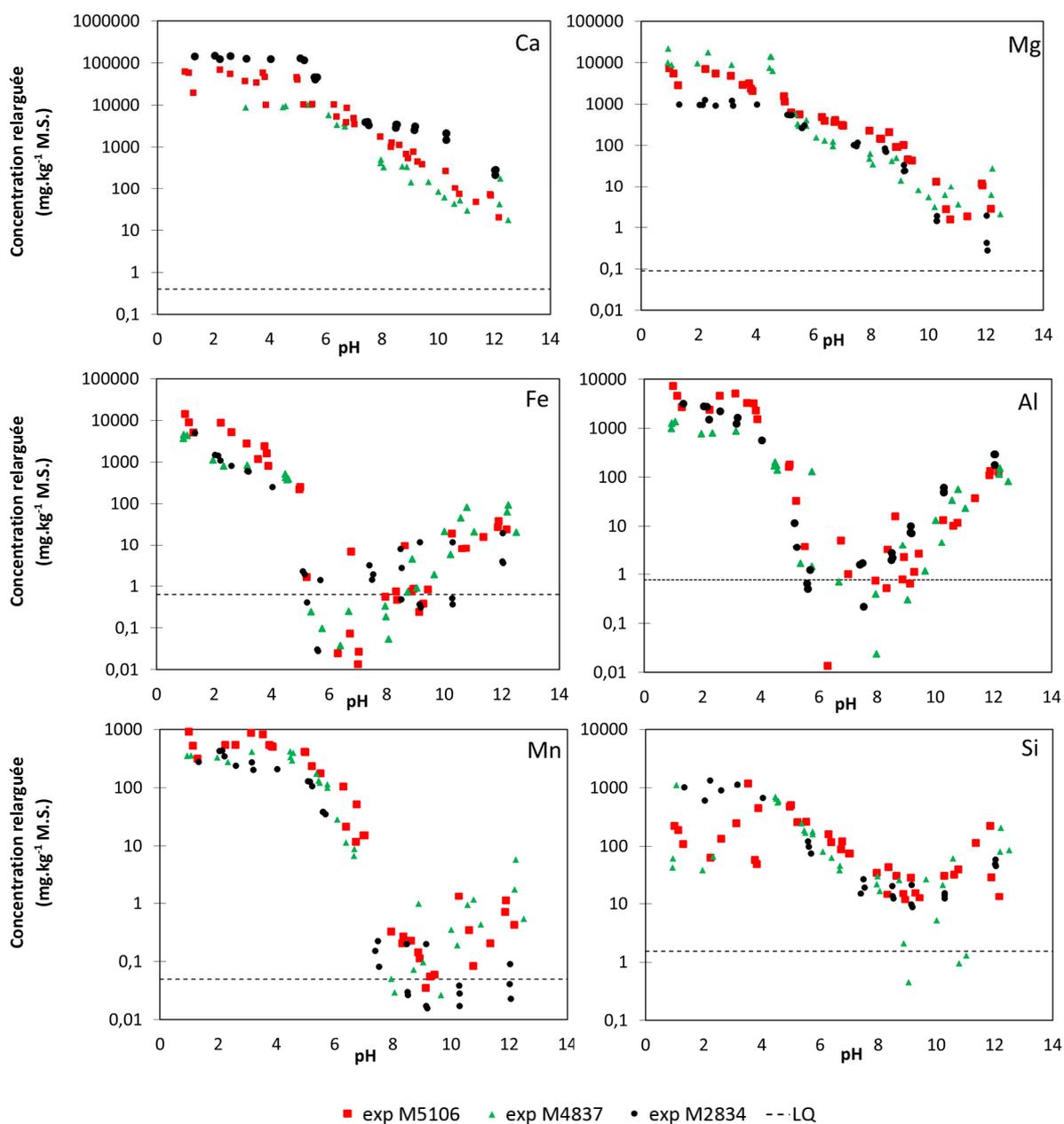


Figure 4.4 : Concentrations relarguées (en mg.kg^{-1} de matière sèche) des éléments majeurs et limite de quantification de l'analyse ICP-AES ; comparaison des trois échantillons M2834, M4837 et M5106

Globalement, les courbes de relargage des ions majeurs en fonction du pH présentent les mêmes allures pour les trois sédiments, indiquant que les phases minérales contrôlant la chimie de la solution sont probablement les mêmes. Les différences de concentrations observées surtout à pH acide, par exemple pour le calcium et le magnésium, sont dues aux différences de teneurs en phases minérales solubles (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Le principal anion relargué en solution est l'ion sulfate en forte concentration quel que soit le pH (voir figure 4.5) et le sédiment. Ces sulfates proviennent soit de la dissolution de sulfates déjà initialement présent dans les échantillons (par exemple le sulfate de calcium (le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)), soit de l'oxydation de sulfures résiduels en sulfates suivie de leur dissolution. L'analyse des nitrates et des chlorures n'a été réalisée que dans un souci de vérification des ordres de grandeurs des concentrations en solution. Ces dernières sont relativement faibles (entre 10 et 100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ relargué, soit entre 1 et 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) par rapport à la concentration en sulfates.

Les quantités de carbone organique dissous mesurées en fonction du pH sont présentées à la figure 4.6. Les valeurs mesurées pour les sédiments M4837 et M5106 sont peu dispersées alors que les résultats obtenus avec le M2834 présentent des différences pour certaines valeurs de pH. Globalement, un relargage nul ou quasi nul est observé pour des pH autour de 6. Les quantités relarguées augmentent ensuite en milieu acide et basique, dans des proportions similaires pour les trois sédiments, excepté pour un des tests sur le M2834 à pH 12 pour lequel 1200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de carbone organique dissous ont été mesurés. Par rapport au carbone organique total en phase solide mesuré précédemment, le carbone organique dissous ne représente qu'un pourcentage très faible (au maximum 1% environ) ce qui est cohérent avec les quantités d'acides humiques et fulviques extraites au point 4.2.1. Rappelons que les acides fulviques sont solubles dans toute la gamme de pH et les acides humiques sont surtout mobilisés en milieu basique. Lors du test de lixiviation en fonction du pH, en plus de ces deux classes de composés, les molécules organiques de faible poids moléculaires sont également dissoutes.

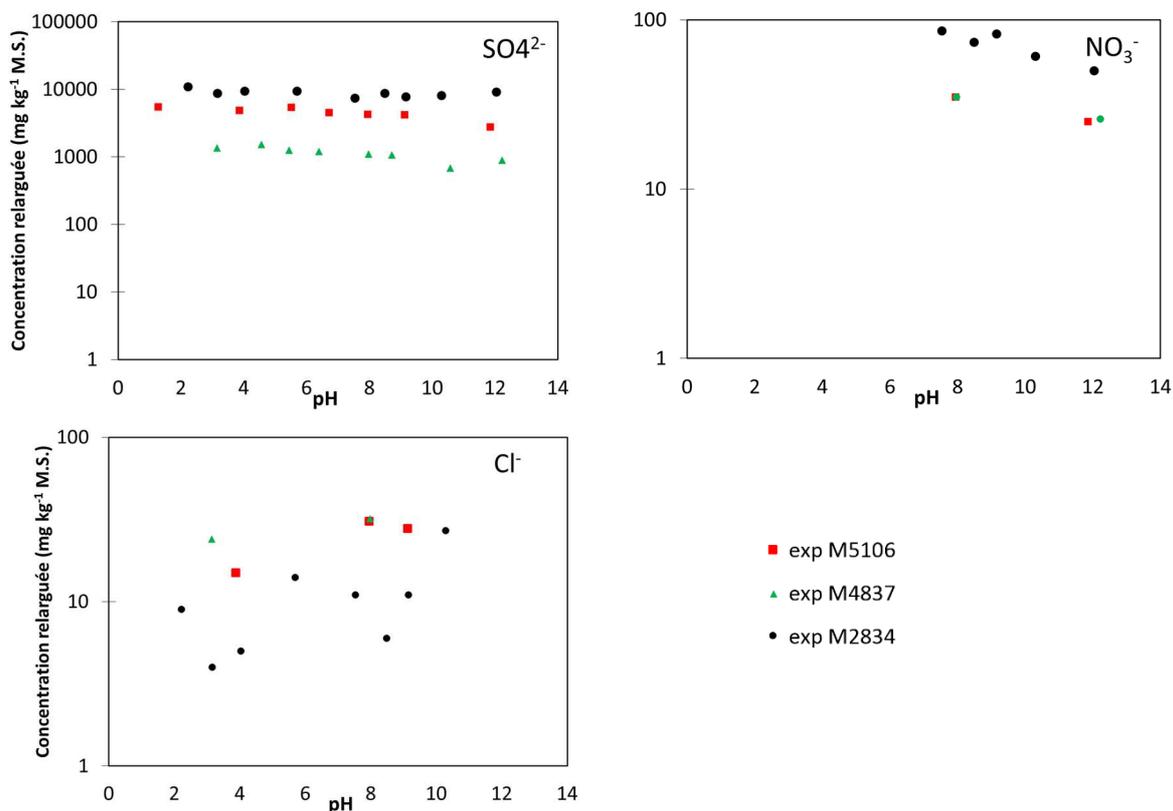


Figure 4.5: Evolution de la concentration relarguée des anions principaux en fonction du pH pour les échantillons M2834, M4837 et M5106

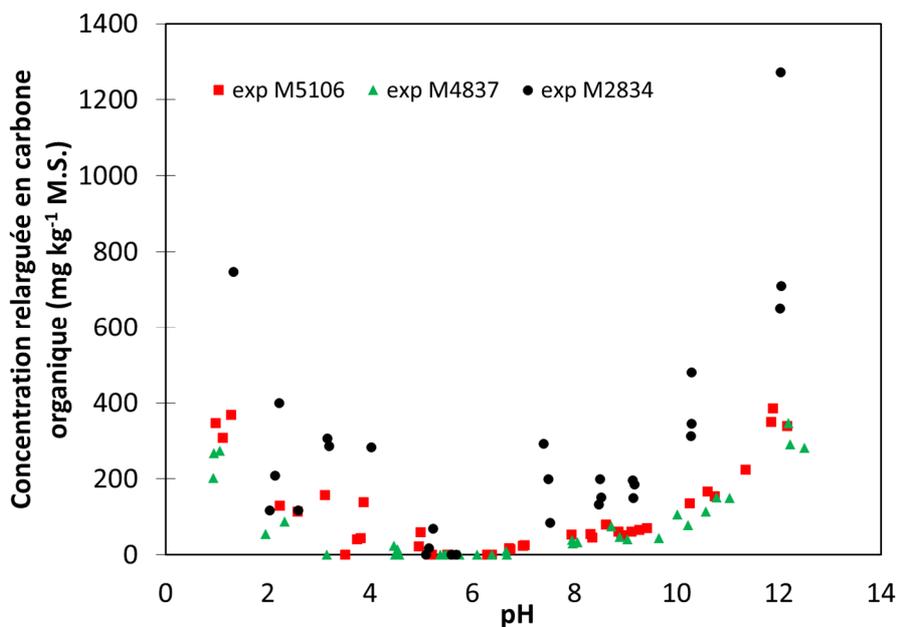


Figure 4.6 : Concentration de carbone organique dissous mesurée lors du test de lixiviation en fonction du pH, pour les trois échantillons M2834, M4837 et M5106

4.3 Conclusion

Les principales conclusions découlant de ce chapitre sont les suivantes :

- Les trois échantillons étudiés ont été caractérisés au niveau minéralogique et chimique. Parmi les phases minérales présentes, celles susceptibles de jouer un rôle important dans la mobilité des ETM sont les carbonates et les argiles. Les premiers vont limiter les baisses de pH du matériau et empêcher l'acidification du milieu (capacité tampon), tandis que les argiles possèdent d'importantes capacités d'échange cationique.
- Le relargage n'est pas forcément lié à la concentration totale ; en milieu acide les ETM ont tendance à être mobilisés en concentrations proportionnelles au contenu total mais par contre en milieu neutre et basique les trois sédiments ont tendance à relarguer les mêmes ordres de grandeur de concentrations en ETM.
- Les fractions organiques « réactives » ne constituent qu'une très faible proportion de la matière organique totale des échantillons.

Les résultats obtenus serviront à alimenter la modélisation présentée au chapitre suivant.

Chapitre 5 **Modélisation du relargage des éléments traces métalliques contenus dans les sédiments**

Ce chapitre présente les résultats de la modélisation du relargage des ETM à partir des trois sédiments étudiés. La méthodologie suivie est explicitée et les résultats de la simulation du relargage des sept ETM étudiés des trois échantillons, en fonction du pH, sont ensuite présentés et commentés, de même que le fractionnement des éléments en phase liquide et solide. Comme mentionné auparavant, les paramètres des différents modèles thermodynamiques sont issus de la littérature et des bases de données existantes, et ce afin d'obtenir un modèle le plus général possible et applicable dans différentes conditions physico-chimiques. Le modèle a d'abord été développé pour l'échantillon M2834 et a ensuite été appliqué aux deux autres sédiments étudiés.

Dans la deuxième partie du chapitre, une analyse de sensibilité du modèle au moyen d'un plan d'expériences numériques est menée afin de cerner quelles sont les hypothèses et données d'entrées (hors paramètres des modèles thermodynamiques) les plus influentes sur les résultats, afin notamment d'estimer si le modèle est améliorable.

5.1 Méthodologie

Comme explicité au point 3.4, la modélisation requiert de nombreux paramètres relatifs aux différents modèles thermodynamiques utilisés. Les paramètres thermodynamiques liés aux différentes réactions considérées sont listés dans la base de données utilisée, tandis que les paramètres propres

au système modélisé (nombre de sites de sorption sur les oxydes, sur la matière organique, ...) doivent être spécifiées dans le fichier d'entrée des simulations. Le paragraphe 3.4 a présenté les relations permettant de calculer le nombre de sites de sorption à inclure dans la modélisation à partir des grandeurs mesurées sur les échantillons de sédiments.

Lors de la simulation de l'équilibre du système eau/sédiment, la composition minéralogique du sédiment (obtenue par analyse DRX) est prise en compte ainsi que les quantités maximales d'ETM disponibles, considérées comme étant les concentrations maximales relarguées lors du test de lixiviation en fonction du pH (pour les cations cette concentration maximale est atteinte à pH acide, typiquement la valeur autour d'un pH de 2 ou inférieur a été sélectionnée). La température a été fixée à 20°C (température ambiante à laquelle les essais ont été effectués), et il a été vérifié qu'une différence de température de 2 ou 3°C n'influençait pas les résultats des simulations,

Dans un premier temps, le système est supposé à l'équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère, menant à des conditions redox oxydantes ($pH+pe=20$, voir paragraphe 5.3.1 pour plus de détails sur ce paramètre). Le potentiel redox pe de la solution est calculé par le logiciel à partir de la composition à l'équilibre du système.

En premier lieu, l'indice de saturation (SI) de toutes les phases minérales présentes dans la base de données a été calculé, à partir de la composition et du pH des lixiviats expérimentaux du test EN 14429 (test de lixiviation en fonction du pH). Les phases minérales dont le SI est proche de 0 (dans la littérature les valeurs comprises entre -3 et 3 ou -2 et 2 sont en général retenues [174], [175]) sont considérées comme contrôlant potentiellement les concentrations des différents éléments en solution. La liste de phases minérales résultant de cette étape servira de base pour la suite de la procédure.

L'assemblage minéral réactif du sédiment au pH initial (pH obtenu à l'équilibre sans ajout d'acide ou de base) est ensuite calculé en simulant l'équilibre d'un système comprenant les concentrations maximales disponibles en cations (traces et majeurs) et anions, les surfaces réactives (oxydes, matière organique solide et dissoute), les sites d'échange sur les argiles et une phase gazeuse (21% d'oxygène et 0,041% de dioxyde de carbone) de volume équivalent à la phase gazeuse se trouvant dans la bouteille lors des expériences. PHREEQC calcule à partir de ces données la composition

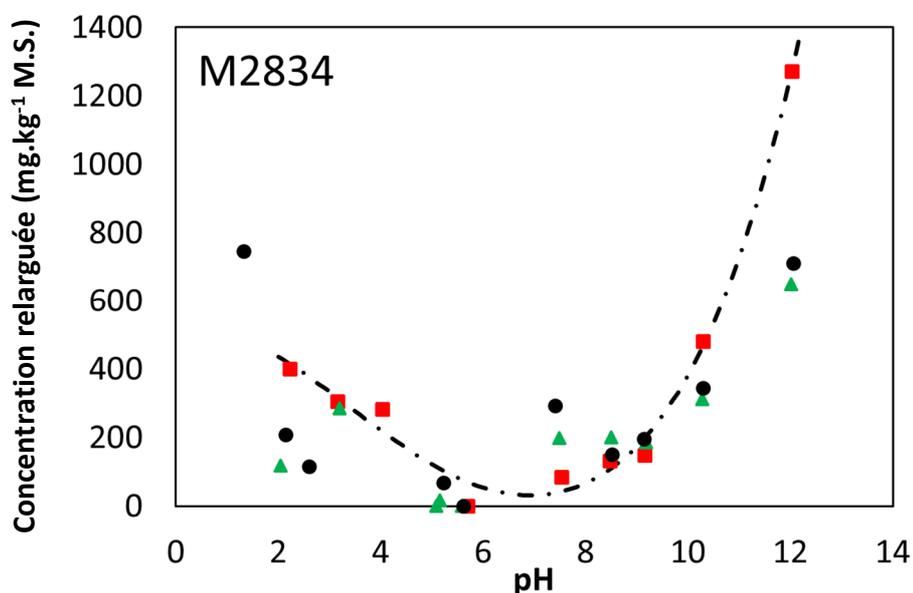
à l'équilibre de la solution, la composition des différentes surfaces adsorbantes et la composition de l'assemblage de phases minérales. La difficulté réside dans le fait que les phases minérales susceptibles d'être présentes à ce stade doivent être spécifiées. Elles ont été choisies à partir du calcul du *SI* exposé ci-avant, à partir des analyses DRX et à partir d'une liste de phases plausibles (par exemple carbonates de certains ETM n'ayant pas été détectés par DRX car en quantité trop faibles, oxydes, ...). La sélection des phases a été réalisée de manière à ce que la lixiviation des éléments majeurs (notamment le silicium) soit correctement simulée en fonction du pH (voir plus loin dans ce paragraphe).

Cet assemblage minéral est ensuite réutilisé de même que la composition des sites de surface et de la solution, et de l'acide nitrique ou de l'hydroxyde de sodium est ajouté de manière à atteindre une série de valeurs de pH.

Le nombre de sites de sorption sur les oxydes est considéré comme constant sur toute la gamme de pH, c'est-à-dire qu'il n'est pas tenu compte de la dissolution ou précipitation éventuelle des oxydes, qui entrainerait une augmentation ou diminution du nombre de sites. L'évolution de la quantité de matière organique dissoute en fonction du pH est simulée grâce à une fonction polynomiale déterminée à partir des concentrations en carbone organique dissous mesurées expérimentalement. Ce polynôme est représenté pour chaque échantillon aux figures 5.1, 5.2 et 5.3. Il est à noter que le polynôme a été déterminé avec les points expérimentaux de la première répétition du test de lixiviation en fonction du pH car seule cette série de résultats était disponible lors de la réalisation de cette partie de la modélisation. Pour le M2834, les concentrations de COD différant légèrement lors des trois répétitions du test, le polynôme utilisé entraîne une erreur un peu plus importante entre les quantités de COD simulées et mesurées, que sur les deux autres échantillons pour lesquels les trois séries de mesures étaient plus reproductibles. Lors de la simulation, la quantité de sites de sorption sur les acides fulviques et/ou humiques, en phases solide et liquide, est calculée en fonction de la valeur du pH, de ce polynôme et des relations (3.33) à (3.36). Un exemple de fichier d'entrée PHREEQC est présenté à l'annexe E. En plus des hypothèses déjà présentées au chapitre 3, une hypothèse concernant le pourcentage en acides fulviques et humiques de la matière organique dissoute a dû être faite, faute de détermination expérimentale.

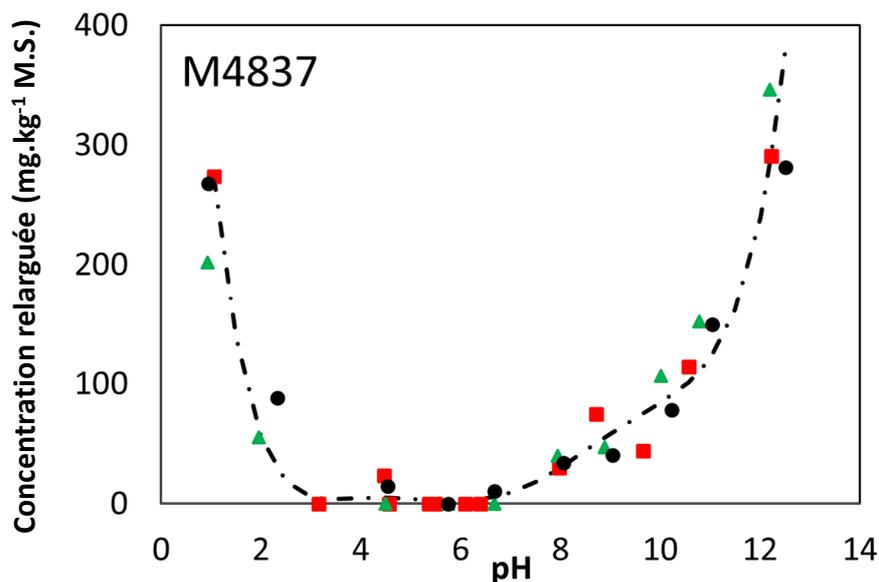
Différents pourcentage de matière organique dissoute réactive allant de 30 à 100% ont été considérés dans la littérature pour différents types de matériaux [150], [176], [177]. Cependant, compte tenu des quantités de

carbone organique dissous mesurées expérimentalement à certaines valeurs de pH et des quantités d'acides humiques et fulviques mesurés en phase solide, un pourcentage en acides fulviques de la matière organique dissoute supérieur à 40% n'était pas cohérent dans le cas du sédiment M2834 qui est l'échantillon ayant servi d'exemple à la mise au point du modèle. Concernant les acides humiques, un pourcentage supérieur à deux pourcents était mathématiquement impossible. Dès lors, ce pourcentage a été fixé à zéro. En l'absence de mesures expérimentales de ces paramètres, ces pourcentages ont été conservés pour tous les échantillons étudiés. Néanmoins, le pourcentage pourrait être adapté en fonction du pH et en fonction des sédiments.



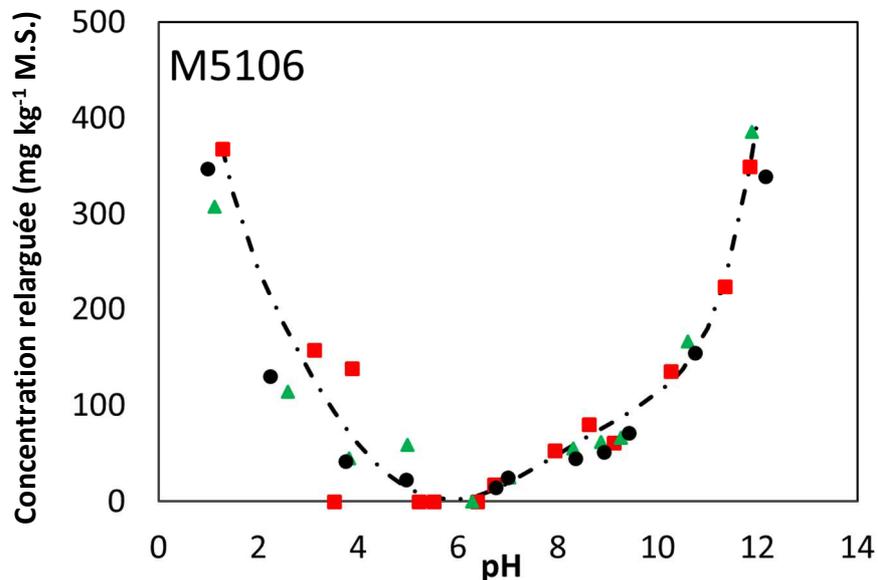
$$\text{COD} = 532,77 - 26,14 \cdot \text{pH}^2 + 0,479 \cdot \text{pH}^4 - 0,0042 \cdot \text{pH}^6 + 2,37 \cdot 10^{-5} \cdot \text{pH}^8 - 5,008 \cdot 10^{-8} \cdot \text{pH}^{10}$$

Figure 5.1: Concentrations expérimentales de carbone organique dissous en fonction du pH pour l'échantillon M2834 (carrés rouges : essai n°1, points noirs : essais n°2, triangles verts : essai n° 3) et polynôme d'interpolation utilisé dans le modèle



$$\text{COD} = 1027,14 - 1126 * \text{pH} + 495,04 * \text{pH}^2 - 110,75 * \text{pH}^3 + 13,27 * \text{pH}^4 - 0,81 * \text{pH}^5 + 0,02 * \text{pH}^6$$

Figure 5.2 : Concentrations expérimentales de carbone organique dissous en fonction du pH pour l'échantillon M4837 (carrés rouges : essai n°1, points noirs : essais n°2, triangles verts : essai n° 3) et polynôme d'interpolation utilisé dans le modèle



$$\text{COD} = 738,56 - 424,3 * \text{pH} + 143 * \text{pH}^2 - 35,48 * \text{pH}^3 + 5,33 * \text{pH}^4 - 0,4 * \text{pH}^5 + 0,012 * \text{pH}^6$$

Figure 5.3 : Concentrations expérimentales de carbone organique dissous en fonction du pH pour l'échantillon M5106 (carrés rouges : essai n°1, points noirs : essais n°2, triangle vert : essai n° 3) et polynôme d'interpolation utilisé dans le modèle

Pour chaque valeur de pH, la simulation fournit les concentrations des différents éléments en phase liquide et leur spéciation (ions libres, complexes inorganiques, ions adsorbés sur la matière organique dissoute), les phases minérales présentes dans la phase solide, et la composition des surfaces adsorbantes (oxydes, matière organique, argiles).

Le tableau 5.1 contient la liste des phases minérales considérées dans les simulations pour les trois échantillons étudiés. Ces phases minérales sont en équilibre avec la solution soit au pH initial (équivalent au pH naturel des sédiments), soit à d'autres valeur de pH (pour le rapport L/S de 10 prévalant lors de l'essai de lixiviation).

Tableau 5.1 : Liste des phases minérales contrôlant la solubilité des différents éléments, présentes au pH initial (x) ou précipitées lors des simulations à d'autres valeurs de pH (p)

Phases minérales	M2834	M4737	M5106
Boehmite AlOOH	x	x	x
Calcite CaCO_3	x	x	x
Oxyde de cobalt Co_3O_4	x	x	x
Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-	x	x
Hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorphe)	x	x	x
Manganite MnOOH	x	x	x
Muscovite $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	x	x	-
Illite $\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,3}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-	-	x
Otavite CdCO_3	x	x	x
Quartz SiO_2	x	x	p
Willémite Zn_2SiO_4	x	x	x
Cérusite PbCO_3	p	p	x
Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	p	-	-
Hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$	p	p	p
Hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$	p	p	p
Zincite ZnO	p	p	p
Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$	p	p	p
Hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$	p	-	-
Hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$	p	p	p
Beidellite $(\text{NaKMg}_{0,5})_{0,11}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	p	p	p
Carbonate de zinc $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	p	p	x
Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	p	p	p

Comme déjà expliqué, la sélection des phases minérales « autorisées » à être présentes s'effectue afin de représenter correctement la lixiviation des

éléments majeurs en plus de celle des éléments traces ; c'est notamment le cas des phases contenant du silicium. Prenons l'exemple de la lixiviation du zinc et du silicium des sédiments M2834 et M5106, représentées aux Figure 5.4 et Figure 5.5 (modèle et résultats expérimentaux). Pour le M2834, la prise en compte de l'équilibre avec de la willémitte (Zn_2SiO_4) permet d'améliorer le modèle pour le relargage du Zn (dans la zone de pH autour du pH naturel) et du Si simultanément, en comparaison de la version du modèle ne prenant pas en compte cette phase minérale. Pour le M5106, l'ajout de l'équilibre avec Zn_2SiO_4 détériore les prédictions du relargage du Si et améliore les résultats pour le Zn. Un modèle intermédiaire, permettant la précipitation d'une quantité limitée de willémitte, permet d'améliorer les résultats pour le zinc sans détériorer les concentrations simulées pour le Si.

La présence éventuelle de Zn_2SiO_4 est de plus plausible car des traces de ce minéral ont été détectées lors d'études antérieures sur des sédiments de dragage [178]–[180].

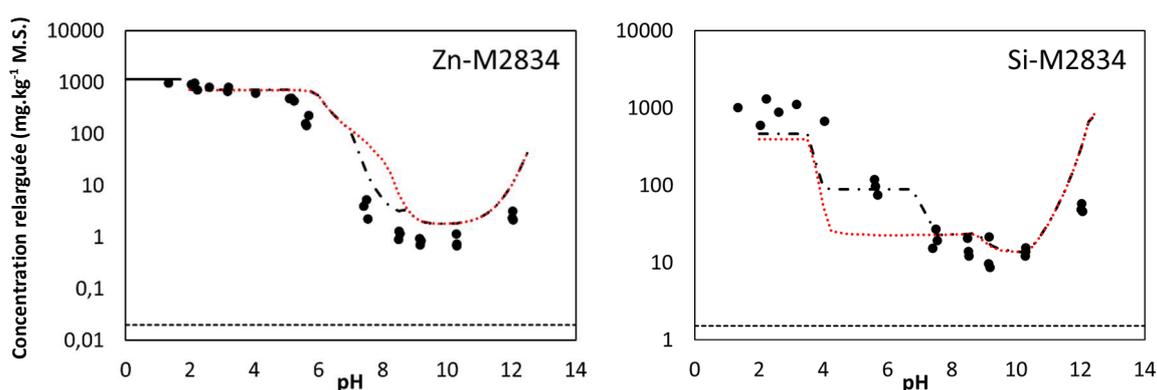


Figure 5.4: Concentration expérimentale et simulée de Zn et Si relarguée à partir de l'échantillon M2834 en fonction du pH; en rouge modèle sans Zn_2SiO_4 , en noir modèle avec Zn_2SiO_4

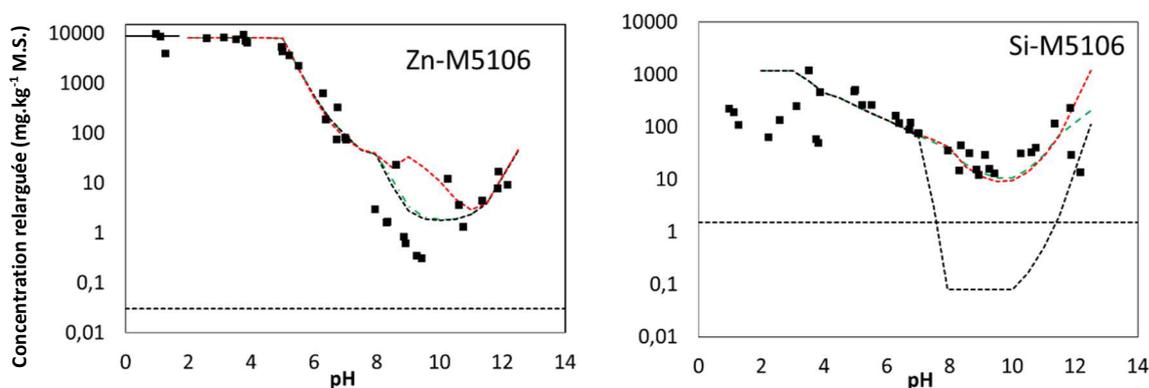


Figure 5.5 : Concentration expérimentale et simulée de Zn et Si relarguée à partir de l'échantillon M5106 en fonction du pH; en rouge modèle sans Zn_2SiO_4 , en noir modèle avec Zn_2SiO_4 , en vert modèle avec une quantité limitée de Zn_2SiO_4

Des comparaisons similaires ont été effectuées pour d'autres éléments afin de sélectionner l'assemblage minéral « final » repris au tableau 5.1.

5.2 Résultats de la modélisation

La méthodologie qui a été présentée au point précédent a été employée afin de simuler le relargage des ETM et des ions majeurs à partir des trois échantillons de sédiments étudiés. Les concentrations relarguées simulées sont comparées aux résultats expérimentaux sur les figures suivantes (figures 5.6 et 5.7 pour le M2834, 5.10 et 5.11 pour le M4837 et 5.14 et 5.15 pour le M5106). Pour le M2834, échantillon ayant servi de base au développement du modèle, les résultats obtenus avec des modèles simplifiés, ne prenant en compte que certains phénomènes de rétention, sont également présentés. Cela permet de mettre en évidence la contribution des différentes phases modélisées. La spéciation des ETM en phase liquide et solide, obtenue par la modélisation, est également présentée (figures 5.8 et 5.9 pour le M2834, 5.12 et 5.13 pour le M4837 et 5.16 et 5.17 pour le M5106). Les points 5.2.1, 5.2.2 et 5.2.3 regroupent les différentes figures, les résultats étant commentés au paragraphe 5.2.4.

5.2.1 M2834

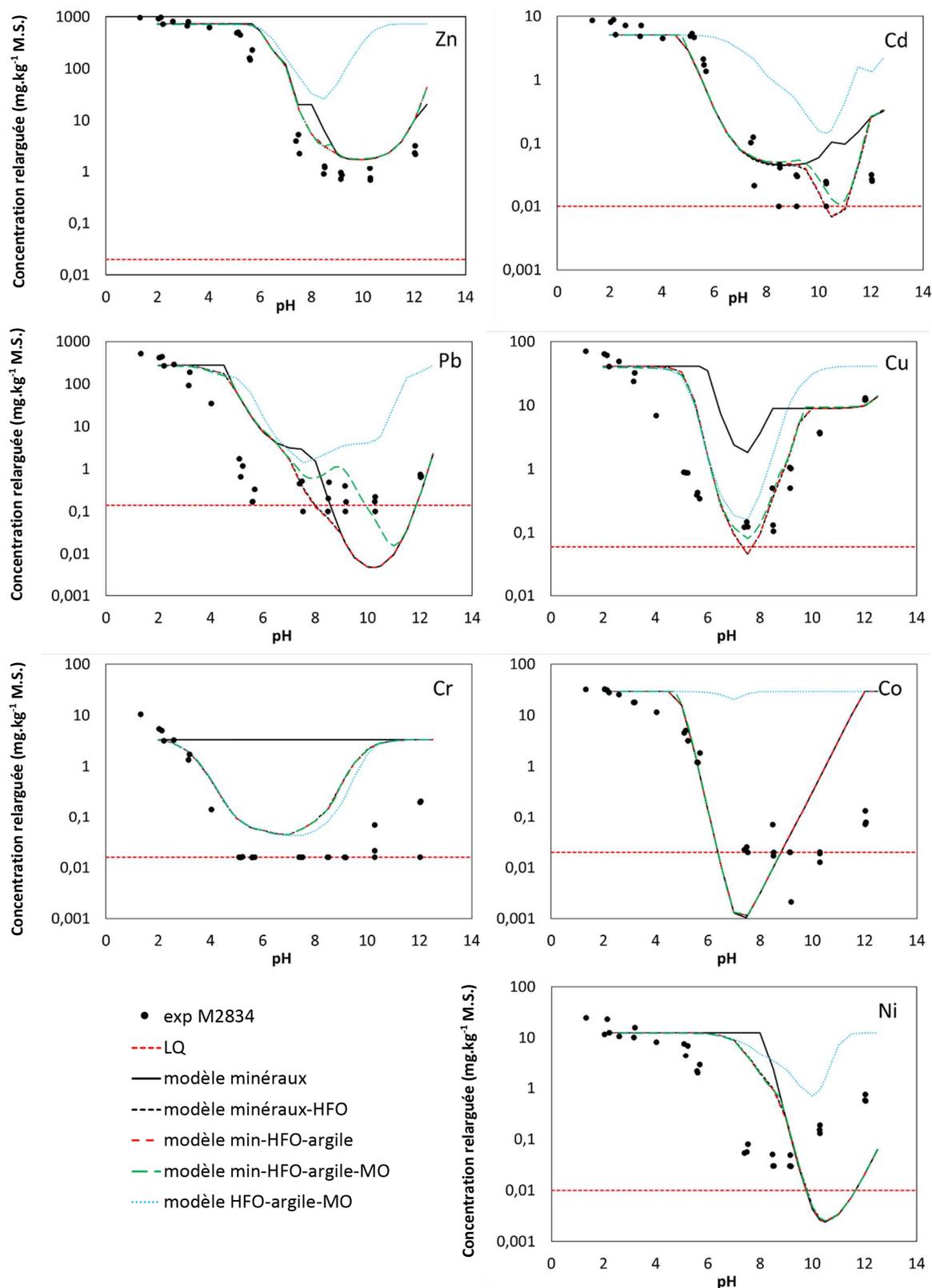


Figure 5.6: Relargage des ETM de l'échantillon M2834: comparaison des valeurs simulées par les différents modèles avec les résultats expérimentaux, LQ=limite de quantification ;HFO=hydrous ferric oxide ;MO=matière organique

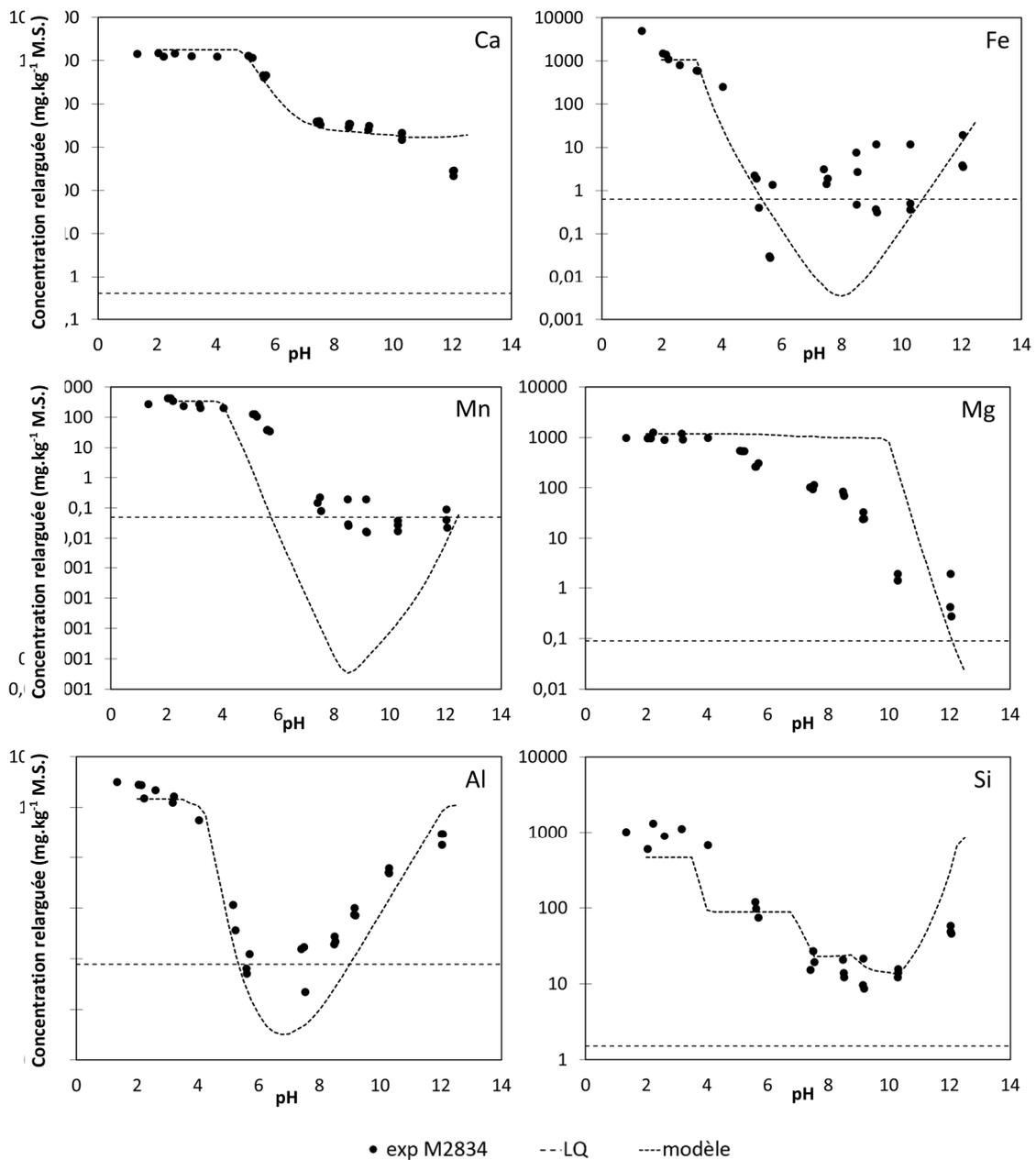


Figure 5.7 : Relargage des ions majeurs de l'échantillon M2834 en fonction du pH : comparaison des valeurs mesurées et simulées. LQ=limite de quantification

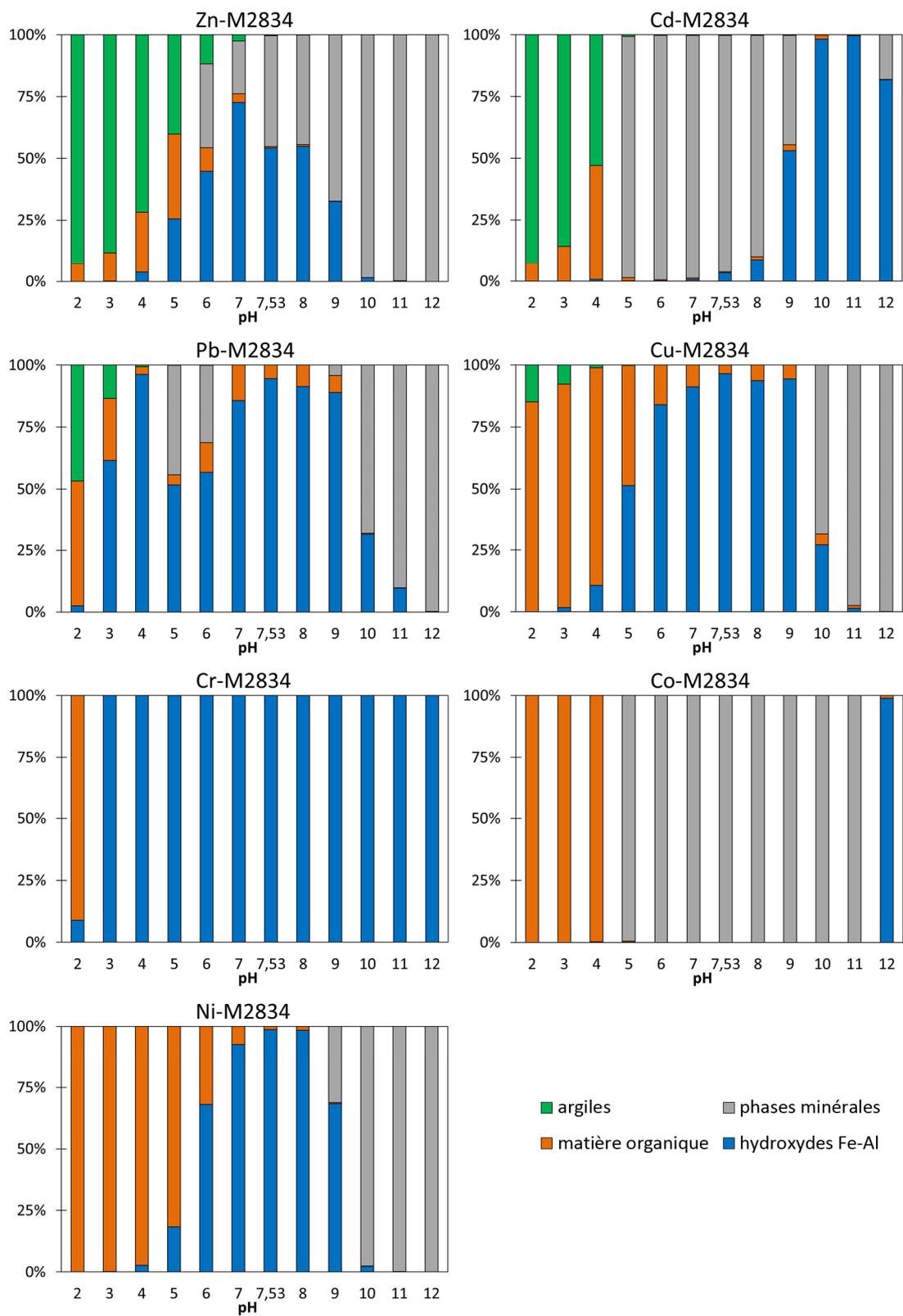


Figure 5.8: Répartition (en %) des ETM dans la phase solide du M2834 en fonction du pH

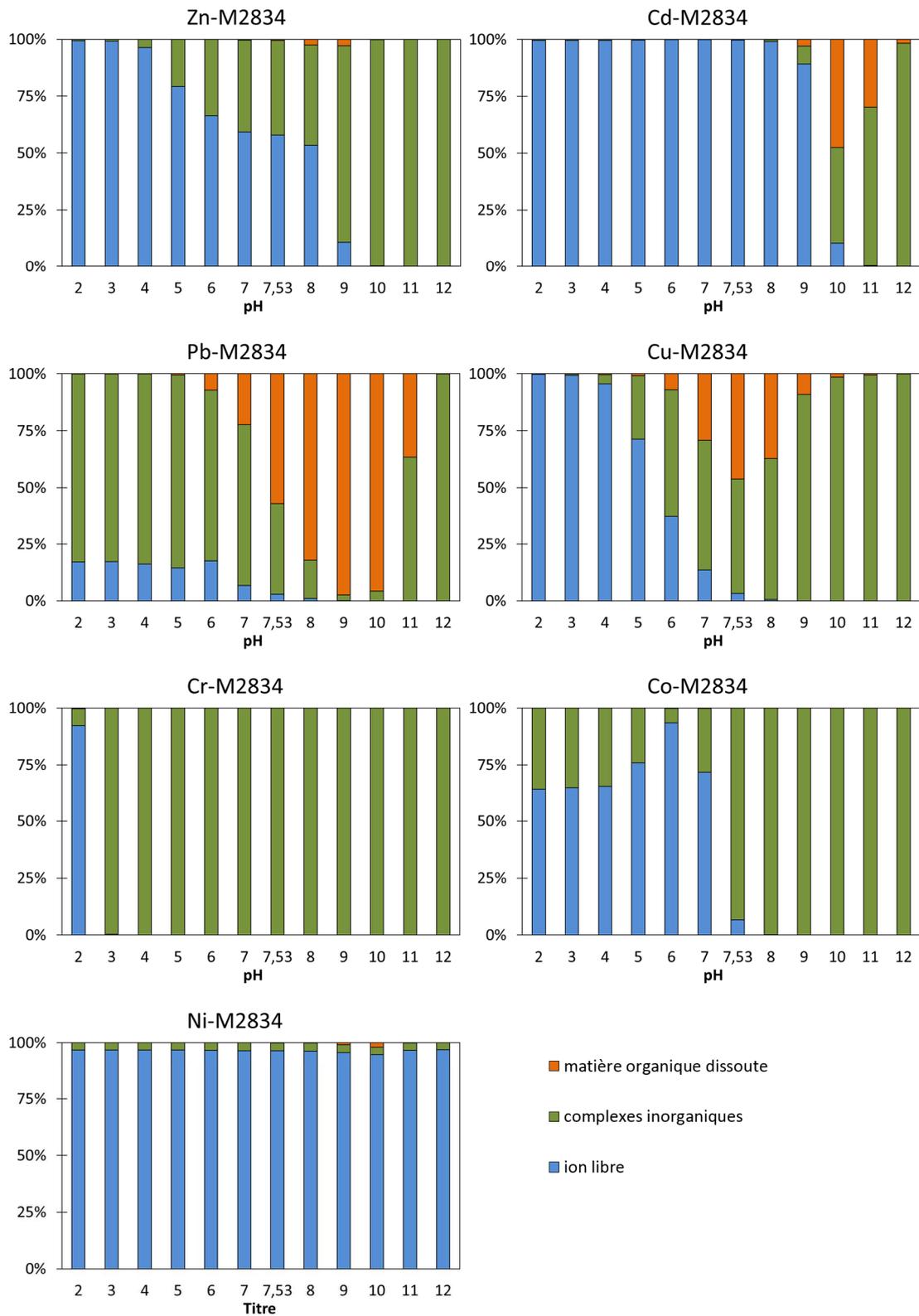


Figure 5.9 : Répartition des ETM dans la phase liquide en fonction du pH lors de la lixiviation de l'échantillon M2834

5.2.2 M4837

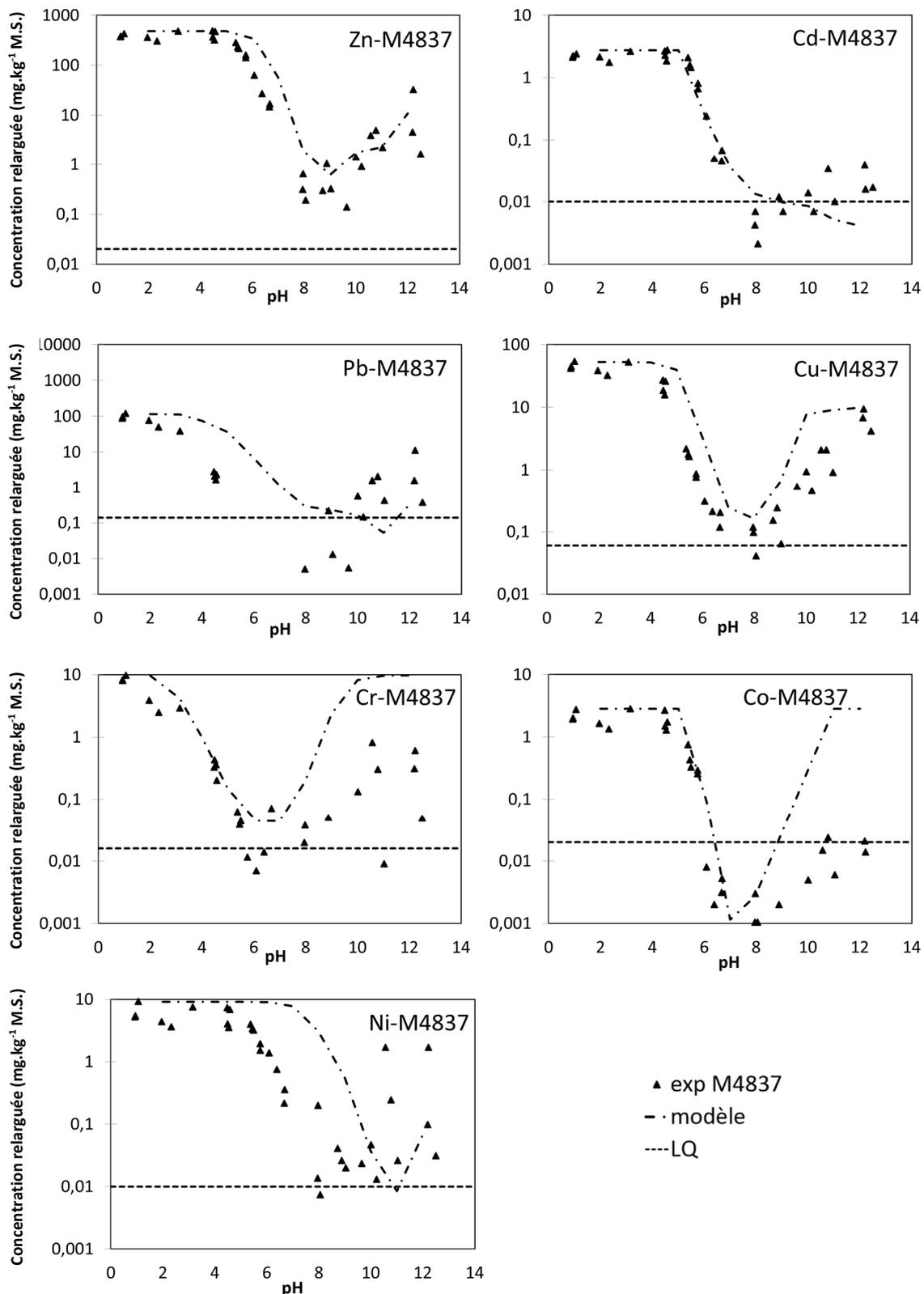


Figure 5.10 : Relargage des ETM de l'échantillon M4837: comparaison des valeurs simulées par le modèle « complet » avec les résultats expérimentaux. LQ=limite de quantification

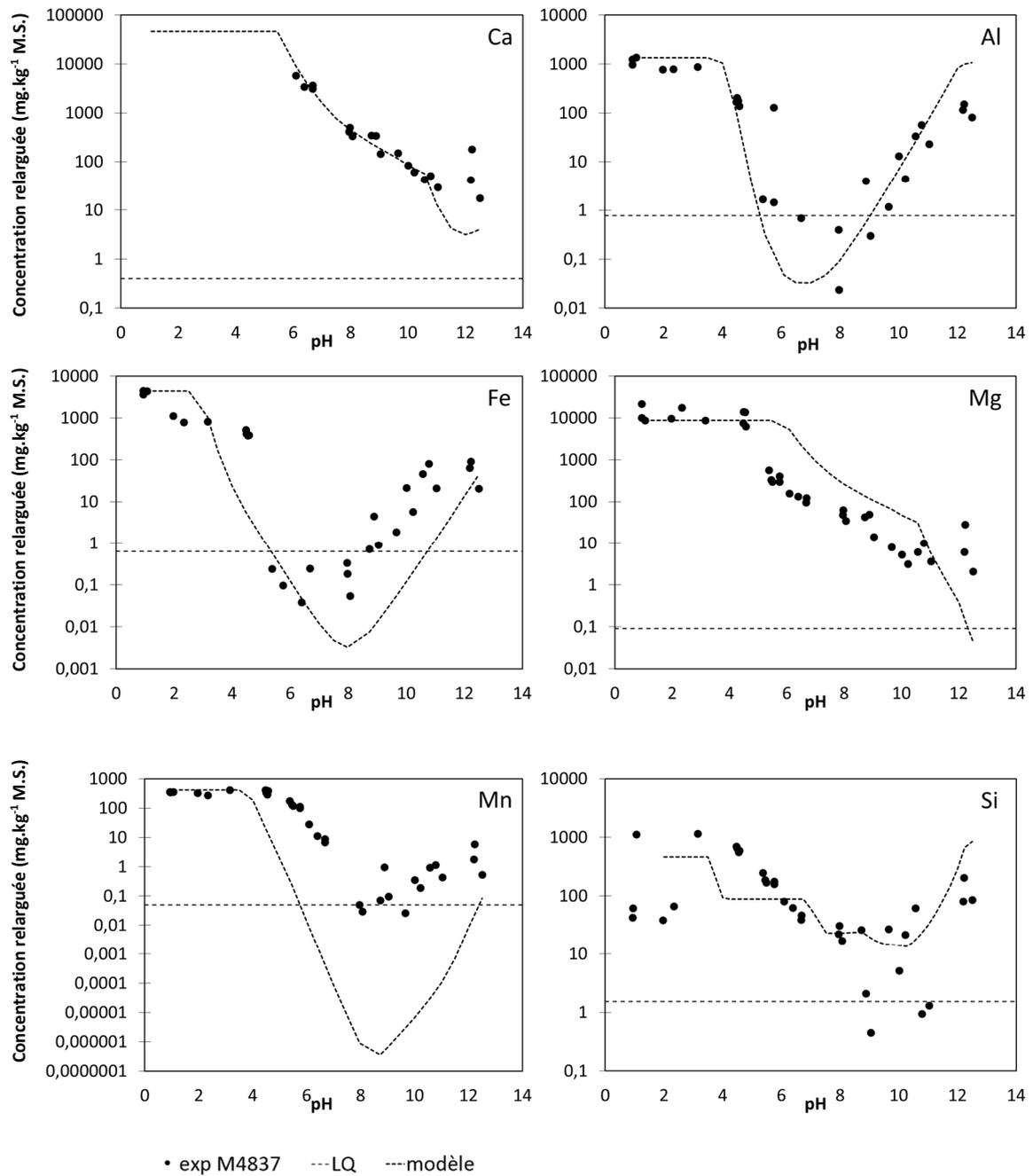


Figure 5.11 : Relargage des ions majeurs de l'échantillon M4837 en fonction du pH : comparaison des valeurs mesurées et simulées. LQ=limite de quantification

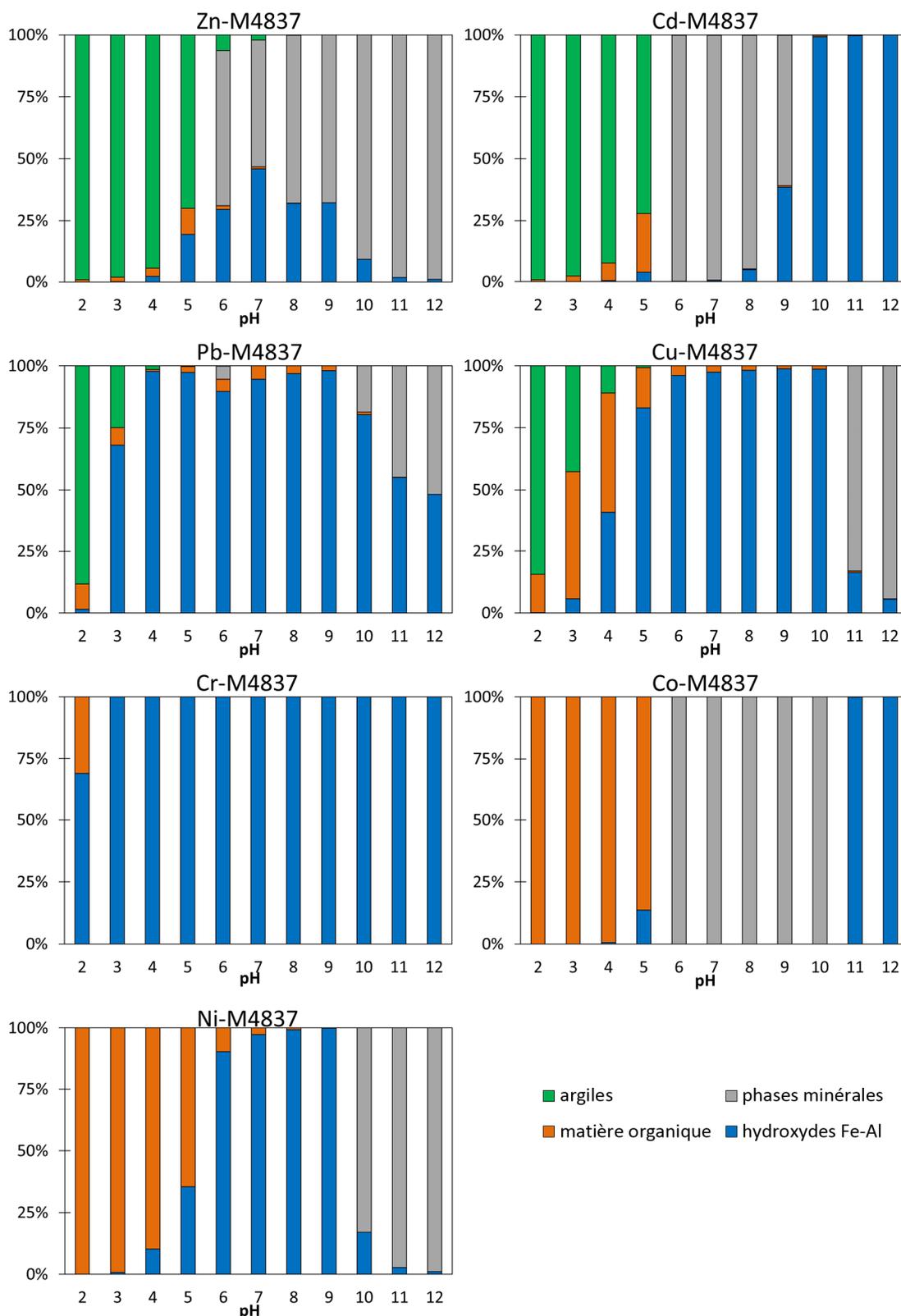


Figure 5.12: Répartition des ETM dans la phase solide de l'échantillon M4837 en fonction du pH

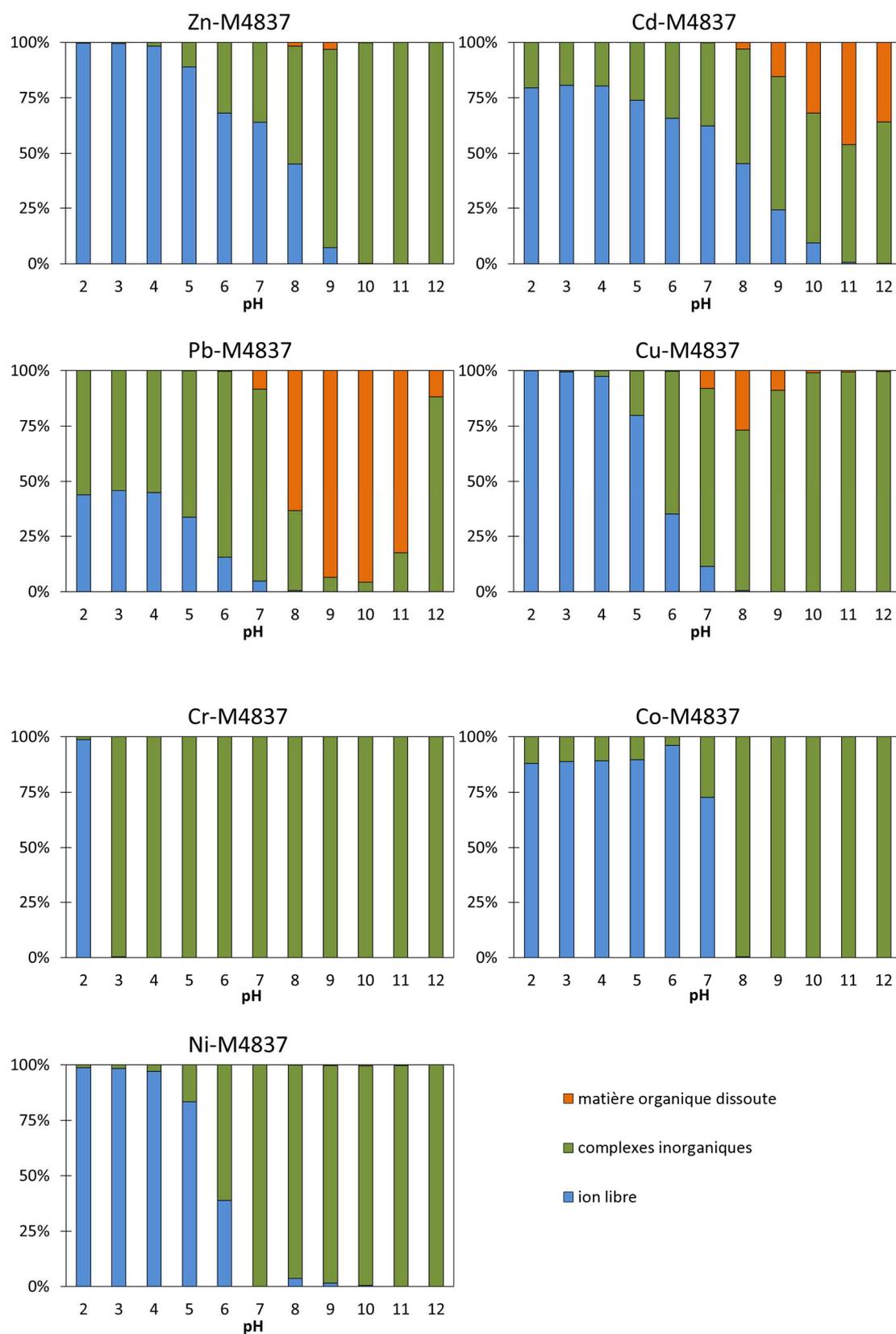


Figure 5.13: Fractionnement des ETM dans la phase liquide en fonction du pH pour l'échantillon M4837

5.2.3 M5106

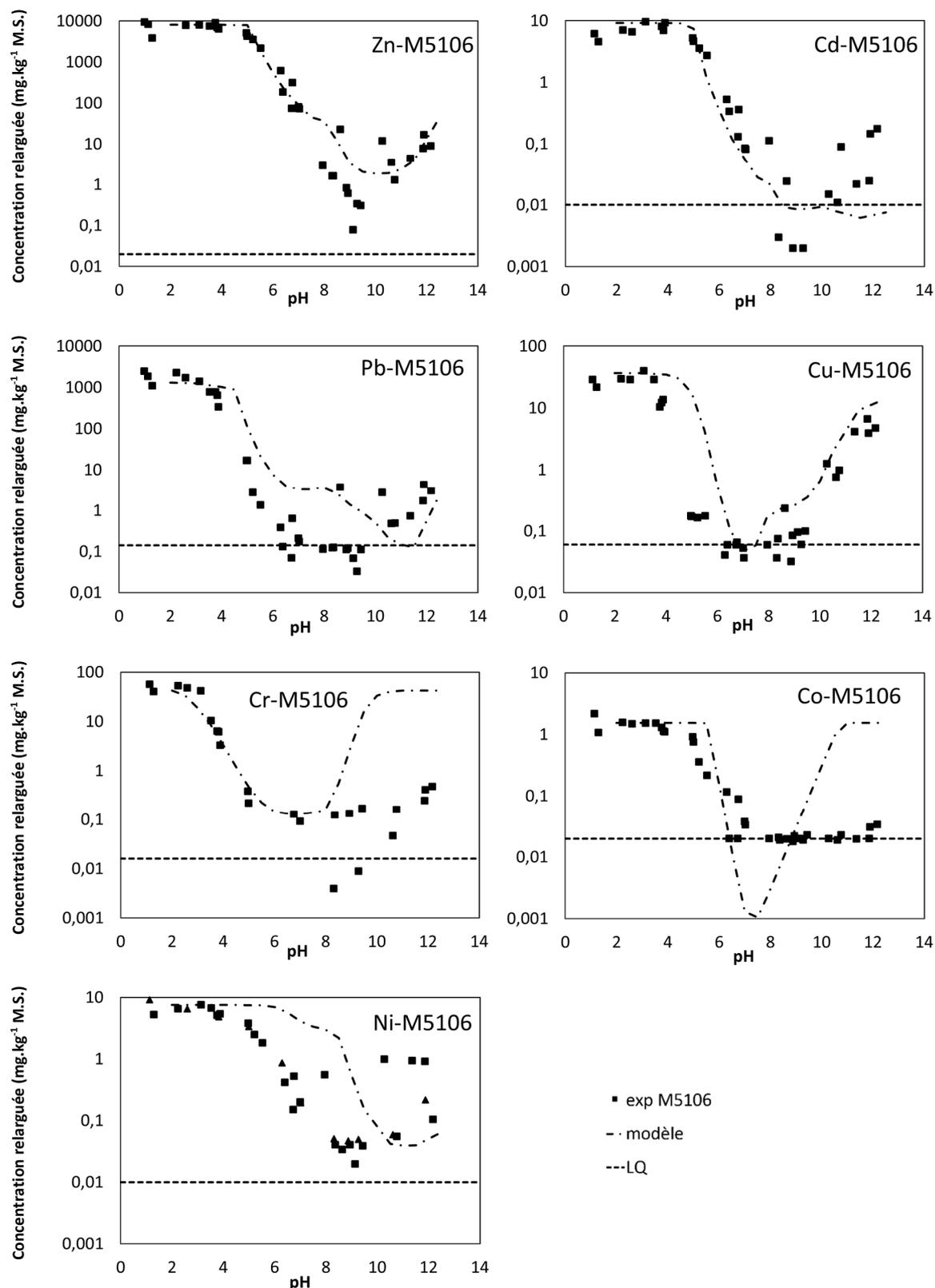


Figure 5.14 : Relargage des ETM de l'échantillon M5106: comparaison des valeurs simulées par le modèle « complet » avec les résultats expérimentaux. LQ=limite de quantification

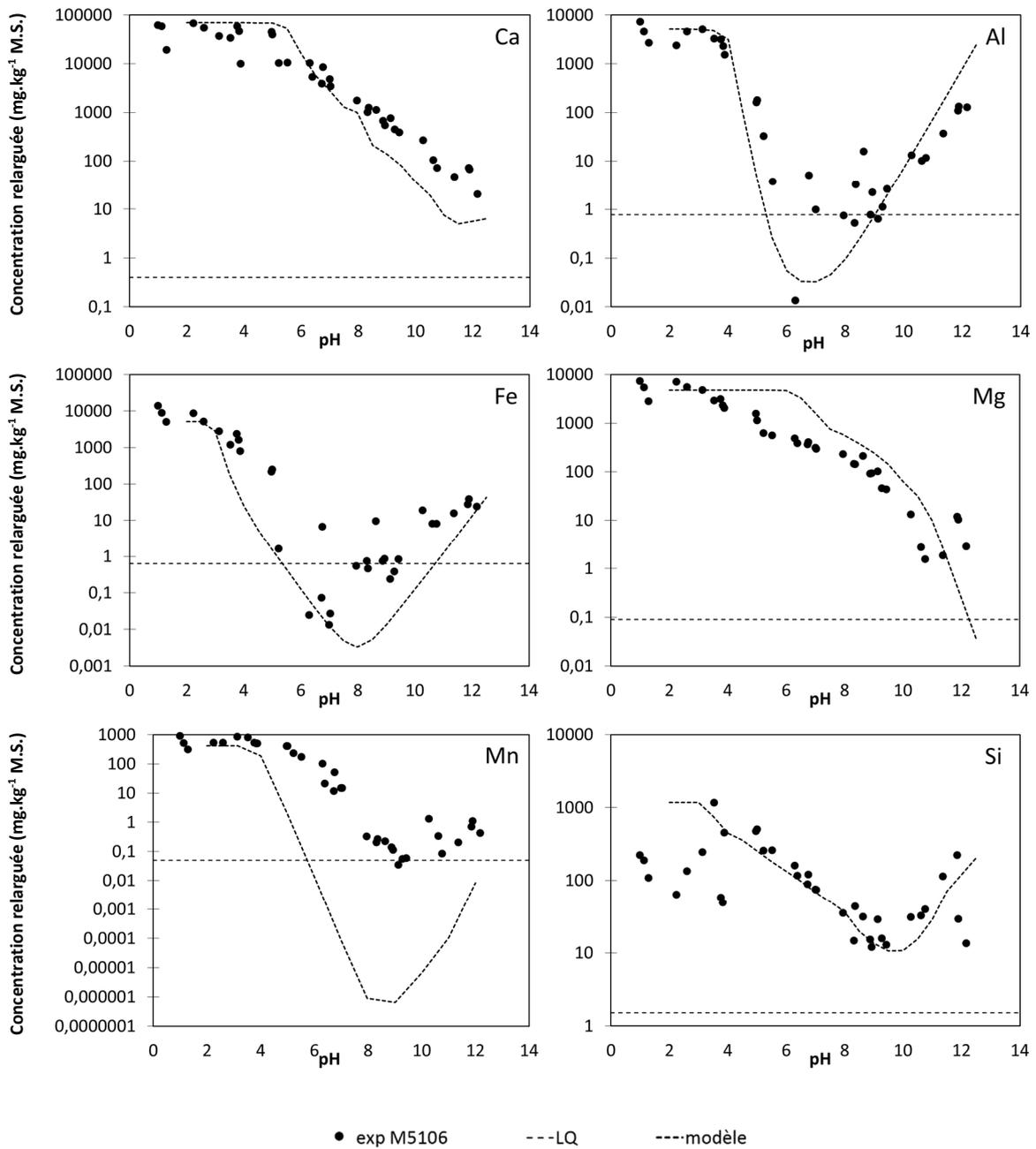


Figure 5.15 : Relargage des ions majeurs de l'échantillon M5106 en fonction du pH : comparaison des valeurs mesurées et simulées. LQ=limite de quantification



Figure 5.16 : Répartition des ETM dans la phase solide de l'échantillon M5106 en fonction du pH

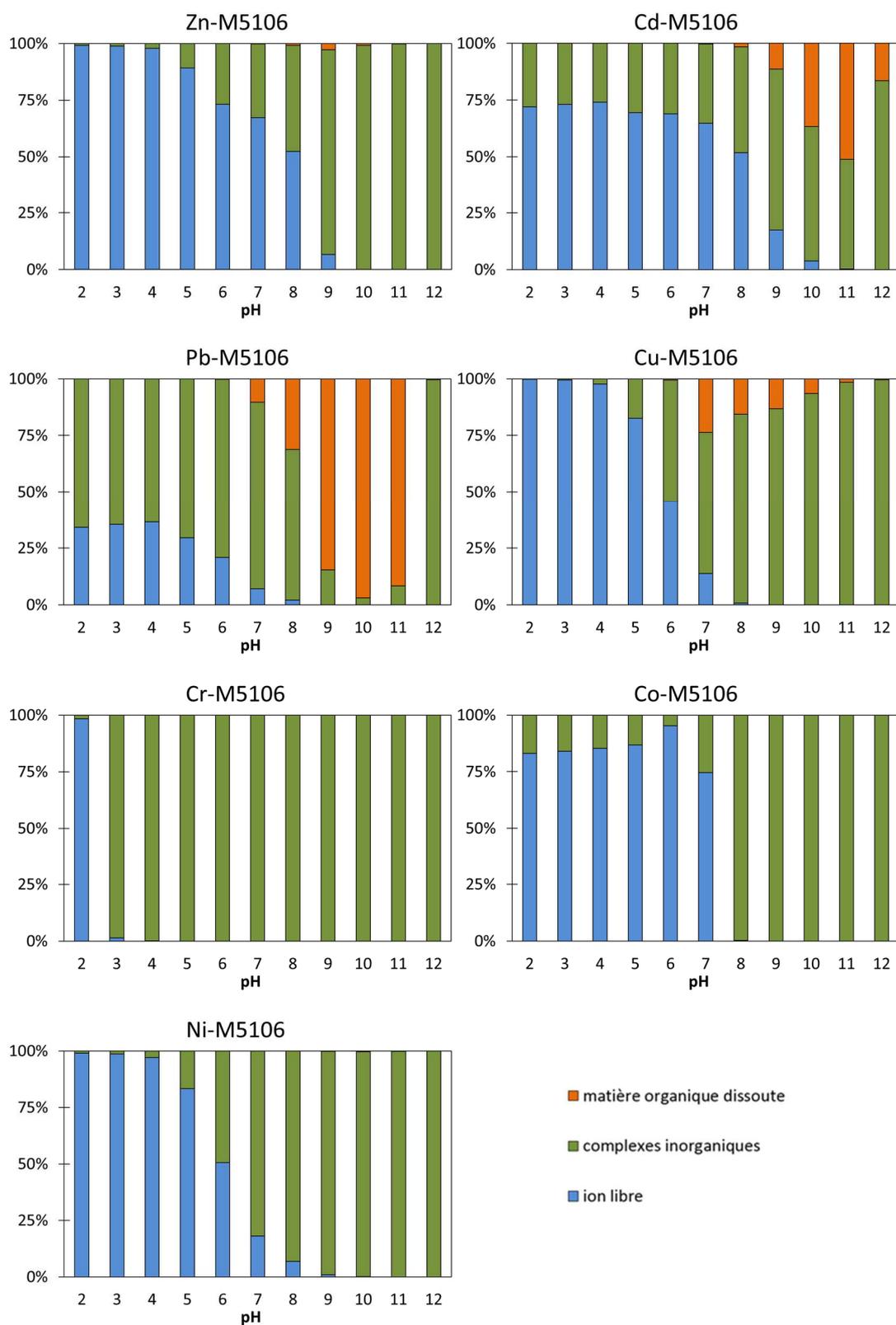


Figure 5.17 : Fractionnement des ETM dans la phase liquide en fonction du pH pour l'échantillon M5106

5.2.4 Discussion

La figure 5.6 représente les concentrations simulées et expérimentales pour le relargage des ETM en fonction du pH, pour l'échantillon M2834. Les résultats de cinq modèles de complexité différente sont présentés :

- Un modèle ne prenant en compte que les équilibres de dissolution de phases minérales pures (1) ;
- Un modèle prenant en compte les équilibres avec les phases minérales et la sorption sur les hydroxydes (2) ;
- Un modèle prenant en compte les phases minérales, la sorption sur les hydroxydes et l'échange ionique sur les argiles (3) ;
- Un modèle prenant en compte les phases minérales, la sorption sur les hydroxydes, la sorption sur la matière organique (solide et dissoute) et l'échange ionique sur les argiles (modèle « complet ») (4) ;
- Un modèle ne prenant en compte que les phénomènes de sorption et d'échange ionique (5).

Le modèle (1) ne prenant en compte que les équilibres de dissolution de phases minérales pures ne permet pas toujours de représenter au mieux le relargage des ETM, surtout pour le cuivre et le chrome. Pour ces deux éléments, la prise en compte des phénomènes de sorption améliore considérablement la prédiction des quantités relarguées. Pour les autres ETM (Zn, Cd, Pb, Co, Ni), le modèle (1) est beaucoup plus proche des valeurs expérimentales. L'ajout des phénomènes de sorption dans le modèle améliore cependant la représentation du relargage dans certaines zones de pH, principalement autour du pH naturel ou légèrement basique (sauf pour le Co pour lequel les phénomènes de sorption ont peu d'influence comme le montrent les résultats du modèle (5)). La comparaison des résultats des modèles (2) et (3) montre que la prise en compte de la sorption des ETM sur les argiles par un modèle d'échange ionique n'a ici aucune influence sur le calcul des quantités relarguées. L'ajout de la sorption sur les substances humiques en phase solide et dissoute (modèle 4) a essentiellement de l'influence pour le relargage du Pb, et dans une moindre mesure du Cu et du Cd. Le cuivre et le plomb sont en effet réputés pour avoir une forte affinité avec la matière organique et donc la matière organique dissoute [39], [45], [176].

Les figures 5.10 et 5.14 présentent les concentrations en ETM relarguées en phase liquide pour les sédiments M4837 et M5106. L'analyse de ces graphiques fournit des informations quant à la capacité du modèle à simuler correctement la lixiviation des ETM dans différentes conditions de pH, et donc

de valider les hypothèses faites lors de la modélisation (phases minérales en équilibre avec la solution, etc.). Le fractionnement des ETM dans la phase solide d'une part et dans la phase liquide d'autre part est donné par les figures 5.8, 5.12, 5.16, et les figures 5.9, 5.13 et 5.17 respectivement.

Pour **le zinc**, l'allure du relargage est bien représentée pour les trois échantillons de sédiments, en milieu acide et basique. La différence entre les concentrations simulées et mesurées est inférieure à un ordre de grandeur quel que soit le pH. Le modèle surestime le relargage du Zn pour le M2834 et le M4837, pour les valeurs de pH inférieures aux pH naturels des deux échantillons (7,5 et 7,9). Dans le cas du M5106, le relargage en milieu acide est très bien représenté. A partir de pH 6, la solubilité du Zn est en majorité contrôlée par la présence de phases minérales (Zn_2SiO_4 , $ZnCO_3 \cdot H_2O$, précipitation de ZnO pour des valeurs de pH supérieures à 9) et par la sorption sur les hydroxydes de fer et d'aluminium. En dessous de pH 6 et pour des conditions de plus en plus acides, les argiles, et dans une moindre mesure, la matière organique constituent les phases solides retenant le Zn; cela correspond cependant à des quantités subsistant en phase solide très faibles, 75% du Zn étant relargué à pH 6 et 99% à pH 5 (d'après le modèle). L'allure de la courbe de lixiviation simulée pour le Zn obtenue ici correspond aux résultats obtenus par Martin-Torre *et al.* [111] ainsi que Achard [112] sur des sédiments marins contenant des quantités relativement élevées (>1000 mg kg⁻¹) et faible de zinc (~100 mg.kg⁻¹). Une phase silicatée à base de zinc avait été retenue par Achard dans son modèle, tandis que l'oxyde de zinc et les carbonate de zinc sont cités dans la littérature comme responsables de la rétention du zinc dans différentes zones de pH [111], [181]. Comme expliqué au point 5.1, la présence de Zn_2SiO_4 pour des pH autour du pH naturel des sédiments est plausible.

En solution, le Zn est majoritairement sous forme d'ions libres et de complexes inorganiques au-dessus de pH=9. L'augmentation du relargage en milieu très basique est expliquée par le modèle comme résultant de la dissolution de l'oxyde de zinc et de la désorption du zinc des sites de surface des oxydes.

Le relargage du **cadmium** est bien représenté par le modèle dans les zones de pH acide et neutre. Pour des valeurs de pH au-dessus de 5 ou 6 le cadmium est majoritairement sous forme d'otavite $CdCO_3$ et adsorbé par les hydroxydes pour des pH à partir de 10. En milieu acide, le Cd est retenu par les argiles et la matière organique, mais comme pour le zinc, les quantités restant en phase solide sont très faibles. La forme prédominante en solution sont les ions libres

et les complexes inorganiques en milieu basique. Le cadmium a cependant plus tendance que le zinc à être complexé par la matière organique dissoute. Pour le M2834, le modèle prédit une augmentation du relargage en milieu très basique qui n'est pas vérifiée expérimentalement. A l'inverse, une augmentation de la concentration en phase liquide est mesurée pour le M4837 et le M5106 (légère pour le M4837) et n'est pas prédite par le modèle. Pour le M2834, l'augmentation simulée résulte du déplacement de l'équilibre vers la formation d'hydroxyde de cadmium au détriment de la sorption sur les oxydes de fer et/ou aluminium. Pour le M4837 et le M5106, la précipitation du $\text{Cd}(\text{OH})_2$ n'est pas prédite par le modèle. D'autre part, le pourcentage de cadmium complexé par la matière organique dissoute est plus important dans les cas du M5106 et M4837, ce qui expliquerait la réaugmentation en phase liquide de la concentration de cet élément.

Pour **le plomb**, le modèle surestime le relargage en milieu acide, surtout pour le M2834 et le M4837. Les ordres de grandeur des concentrations en milieu neutre et basique sont mieux respectés, bien que le minimum de la courbe autour de pH 8 pour le M4837 et le M5106 ne soit pas observé sur la courbe simulée. Le relargage du Pb est ici moins bien simulé en milieu acide que dans les études sur des sédiments marins déjà évoquées plus haut.

Le plomb se trouve en phase solide majoritairement adsorbé sur les hydroxydes ou sous forme de cérusite PbCO_3 dans le M5106. Une faible proportion du plomb en phase solide est adsorbée sur la matière organique. En phase liquide, le modèle prédit que la majorité du plomb se trouve complexée à la matière organique dissoute ou sous forme d'ions complexes.

L'allure du relargage du **cuivre** est bien représentée, tout comme dans la littérature sur la modélisation dans les sédiments [111], [112] et sols [177]. Les quantités lixiviées prédites par le modèle sont néanmoins surestimées, surtout en milieu acide, tout comme dans les études citées précédemment. Le modèle prédit que le cuivre en phase solide est adsorbé aux hydroxydes et sous forme de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en milieu basique. L'adsorption sur la matière organique devient prépondérante en milieu acide, mais les quantités en phase solide sont faibles dans cette gamme de pH. En phase liquide, le cuivre est sous forme d'ion libre en milieu acide, d'ion complexe en milieu basique avec une faible proportion de cuivre complexé par la matière organique dissoute dans la gamme de pH modérément basique.

Le modèle ne prédit correctement le comportement du **chrome** qu'en milieu acide, le modèle étant assez éloigné des résultats expérimentaux dans le reste de la gamme de pH. D'après les résultats simulés, le chrome est exclusivement

adsorbé aux hydroxydes, aucune phase minérale présente dans la base de données n'arrivant à saturation. De manière similaire, le relargage du **cobalt** est surestimé à pH basique. Les concentrations relarguées en cobalt sont d'après le modèle contrôlées par la dissolution de Co_3O_4 pour des pH de 5 à 11, par la matière organique à pH très acide et par les hydroxydes à pH 12.

Enfin, **le nickel** est l'élément dont le comportement est le moins bien représenté par le modèle. L'allure obtenue pour la courbe de lixiviation simulée est cependant très proche de ce qui avait été obtenu dans la littérature pour un sédiment marin [111] ou des sols pollués [177].

Afin de vérifier si le modèle prend bien en compte la composition globale de la phase liquide, la comparaison des concentrations relarguées des éléments majeurs mesurées et simulées est présentée aux figures 5.7, 5.11 et 5.15. Excepté pour le manganèse, les concentrations des éléments majeurs (Ca, Mg, Si, Fe, Al) sont correctement simulées, montrant que les phases minérales présentes dans le modèle sont adéquates. La chimie de la phase liquide est donc respectée, ces éléments étant présents parfois en concentrations très importantes par rapport aux ETM. Le Mn, seul élément dont les concentrations sont mal prédites par le modèle, est présent en faible concentration.

Bien que l'examen des figures 5.6, 5.10 et 5.14 permette d'évaluer la capacité du modèle à représenter les données expérimentales, un indicateur chiffré a été calculé afin de quantifier les performances du modèle. L'indicateur utilisé est la racine de l'erreur quadratique moyenne (en anglais $RMSE_{log}$: Root Mean Squared Error) définie par :

$$RMSE_{log} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\theta - \hat{\theta})^2} \quad (5.1)$$

Où n est le nombre d'observations dans la zone de pH considérée, θ et $\hat{\theta}$ sont les logarithmes en base 10 des concentrations mesurées et prédites, respectivement. L'indicateur peut être interprété comme suit : un $RMSE_{log}$ inférieur ou égal à 0,5 signifie que les résultats simulés et expérimentaux diffèrent globalement de moins d'un facteur 10 et de moins d'un facteur 100 pour un $RMSE_{log}$ entre 0,5 et 1 [116].

Le tableau 5.2 reprend les valeurs du $RMSE_{log}$ dans la gamme de pH 2-12, ainsi que dans la gamme de pH 5-9 (valeurs entre parenthèses), représentative des valeurs de pH susceptibles d'être rencontrées dans les situations de traitements ou valorisation des sédiments de dragage.

Tableau 5.2 : Valeurs du $RMSE_{log}$ pour les 7 ETM étudiés, pour les échantillons M2834, M4837 et M5106, dans la gamme de pH 2-12. Les valeurs en gras entre parenthèses sont celles calculées dans l'intervalle de pH 5-9.

	M2834	M4837	M5106
Zn	0,45 (0,48)	0,56 (0,47)	0,66 (0,66)
Cd	0,58 (0,3)	0,42 (0,25)	0,65 (0,50)
Pb	1,00 (1,27)	1,23 (1,35)	1,08 (1,26)
Cu	0,72 (0,92)	0,67 (0,79)	0,73 (0,99)
Cr	1,2 (1,02)	1,28 (0,61)	1,61 (1,05)
Co	1,13 (0,71)	1,37 (0,68)	1,02 (0,78)
Ni	1,07 (0,98)	1,07 (1,18)	0,92 (0,98)

5.3 Influence de différents paramètres sur les résultats du modèle

5.3.1 Sensibilité du modèle aux conditions redox

Comme mis en évidence dans la discussion du point 5.2.4, le modèle mis au point permet dans des proportions variables de représenter la lixiviation des sept éléments traces métalliques étudiés. Les éléments dont les concentrations en phase liquide simulées et mesurées sont les plus éloignées sont le chrome, le nickel et le cobalt. Le cobalt et le chrome (en plus d'éléments majeurs comme le fer, le manganèse ou le soufre) présentent dans l'environnement plusieurs états d'oxydation possibles et sont donc susceptibles d'être influencés par des changements des conditions redox. De plus, le potentiel redox influence fortement le comportement des différents éléments dans les sédiments en étant un des paramètres relatifs à la spéciation des éléments en solution et à la stabilité des phases minérales. Le modèle présenté ci-dessus considère que l'équilibre avec l'oxygène de l'air est réalisé, ce qui conduit à une somme $pH+pe=20$ (quantité d'oxygène dissous en équilibre avec l'atmosphère). Pour rappel, pe est défini par la relation suivante :

$$pe = -\log[e^-] \quad (5.2)$$

où l'activité de l'électron doit être vue comme une tendance à libérer ou accepter des électrons. Cette notion découle du fait que les réactions redox sont exprimées en demi-réactions dans le logiciel PHREEQC pour calculer les équilibres redox [154].

L'environnement redox prévalant lors du test de lixiviation en fonction du pH est en effet un environnement oxydant car aucune précaution n'a été prise pour isoler les échantillons de l'oxygène de l'air, que ce soit lors du lancement du test ou durant le test lui-même (présence d'une phase gazeuse dans la bouteille lors de la mise à l'équilibre). De plus, les échantillons de sédiments sont en grande partie oxydés du fait du délai écoulé depuis leur dragage, de leur stockage initial et de la séparation granulométrique qu'ils ont subis. Cependant, une valeur plus réaliste de la somme $pH+pe$ se situerait autour de 15. Cela est corroboré par les mesures de potentiels redox menées sur les lixiviats des trois échantillons à pH naturels, qui donnent des valeurs autour de 400-500 mV, soit un pe dans la gamme 6,8-8,6. Cette valeur de pe est obtenue par la relation suivante :

$$E_h(V) = \frac{2,303 RT}{F} pe \quad (5.3)$$

où F est la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K).

La simulation de la lixiviation en fonction du pH a donc été de nouveau réalisée pour les trois échantillons en modifiant le potentiel redox à l'équilibre pour chaque pH. Les figures 5.18, 5.19 et 5.20 reprennent les résultats de ces simulations, pour les éléments pour lesquels ce changement induit des modifications dans la courbe de relargage. Les résultats pour tous les autres éléments restent inchangés.

Pour les trois sédiments, seuls les relargages du cobalt, du chrome et du manganèse sont influencés par la modification du potentiel redox dans les simulations. Jusqu'à un pH de 7 environ les concentrations de chrome sont un peu mieux simulées, mais au-delà la représentation du relargage n'est pas meilleure que dans le modèle original. La différence entre les deux modèles réside dans le fait qu'à un potentiel redox moins élevé, le chrome est cette fois présent sous forme de Cr_2O_3 stable autour du pH neutre, en plus d'être adsorbé sur les hydroxydes. Les concentrations en manganèse sont mieux représentées par le deuxième modèle que par le premier jusqu'à un pH de 9 environ, la phase $MnOOH$ contrôlant la solubilité du manganèse étant présente en plus faible quantité. Par contre, en milieu fortement basique, la solubilité du manganèse est toujours mal représentée, alors qu'aucune phase minérale ne précipite en plus de la phase minérale initialement présente. Pour le cobalt la modification du potentiel redox à l'équilibre détériore la représentation du relargage car en comparaison du premier modèle, aucune phase minérale ne participe à la rétention de l'élément.

Dans le cas étudié ici, la modification du potentiel redox à l'équilibre n'influence qu'un nombre restreint d'éléments et n'améliore pas significativement les prédictions du modèle. **Dans la suite de ce travail, le modèle « initial », qui considère l'équilibre avec l'oxygène atmosphérique du système, sera utilisé.**

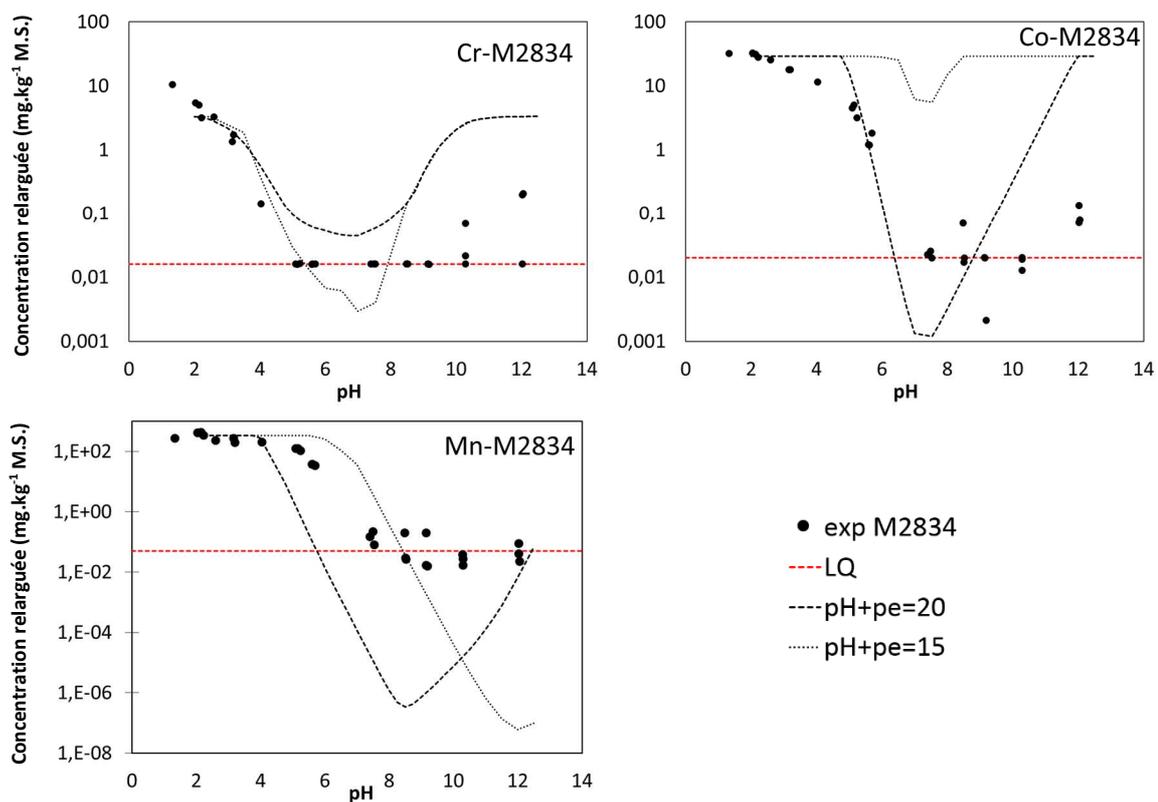


Figure 5.18: Influence du potentiel redox sur la simulation du relargage du Co, du Cr et du Mn du sédiment M2834

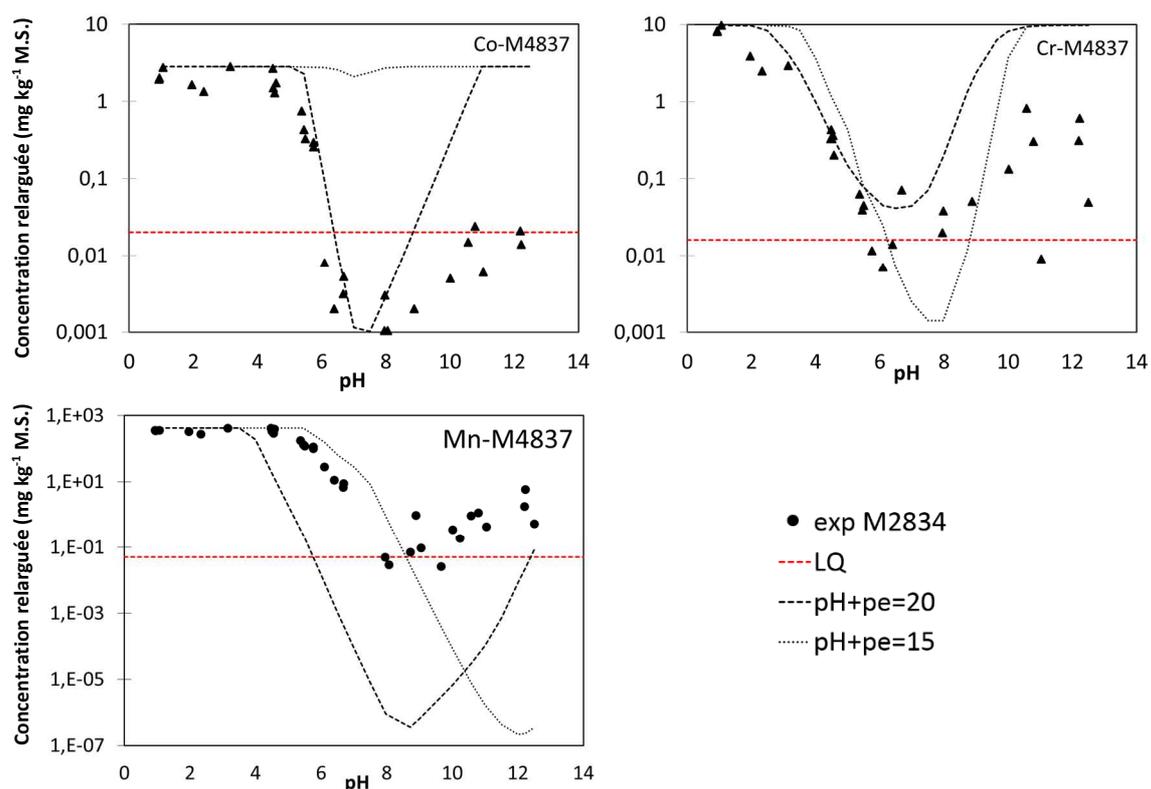


Figure 5.19 : Influence du potentiel redox sur la simulation du relargage du Co, du Cr et du Mn du sédiment M4837

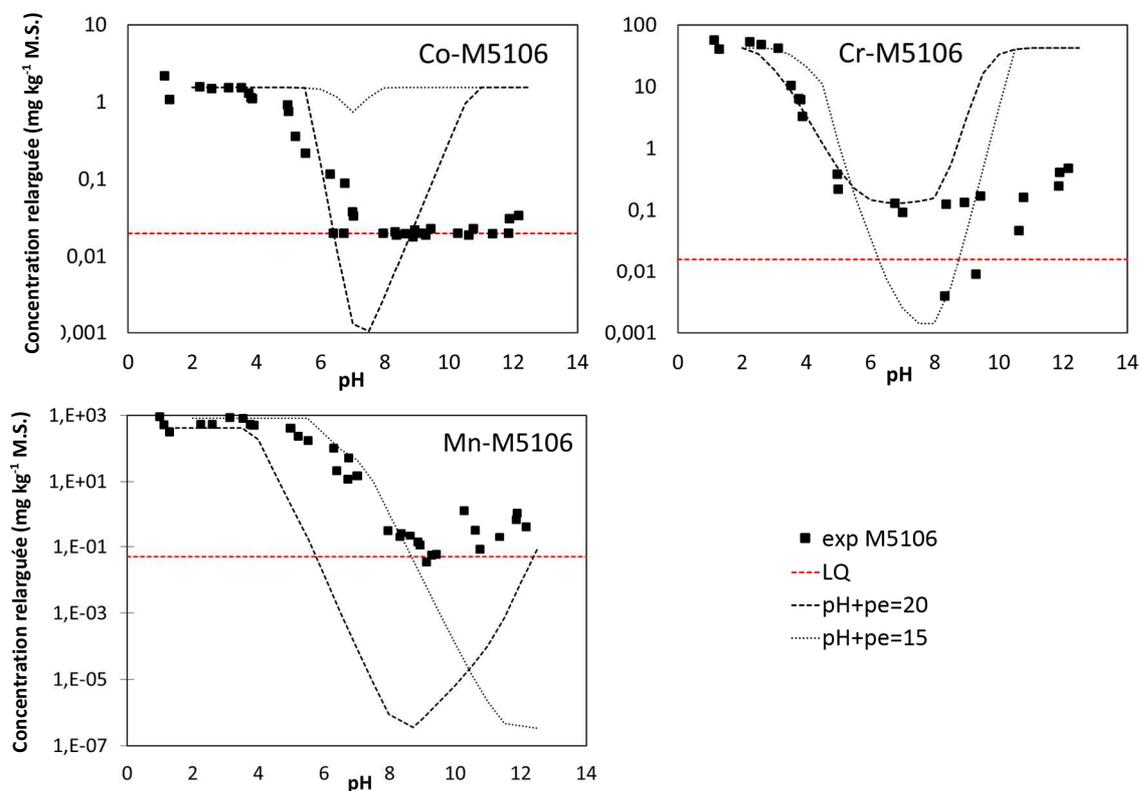


Figure 5.20 : Influence du potentiel redox sur la simulation du relargage du Co, du Cr et du Mn du sédiment M5106

5.3.2 Identification des paramètres d'entrées les plus influents au moyen d'un plan d'expériences

a. Introduction

Pour rappel (voir point 3.4), les données d'entrées nécessaires au modèle sont :

- Mesurées à partir d'extractions chimiques (quantité de fer et aluminium liés aux oxydes, quantités de carbone liées aux acides humiques et fulviques, ...)
- Déterminées à partir d'hypothèses ou à partir de la littérature (pourcentage en carbone dans les acides humiques et fulviques, surface spécifique des oxydes, ...)
- Les données thermodynamiques liées aux phases solides, ou aux différents modèles de sorption utilisés.

L'approche suivie ici est d'utiliser des paramètres thermodynamiques génériques, précédemment publiés dans la littérature afin d'obtenir un modèle le plus général possible, applicable dans des conditions (ratio liquide sur solide, force ionique, ...) diverses, ce qui ne serait pas le cas si certains paramètres étaient ajustés en fonction des observations expérimentales.

Ce paragraphe a comme objectif de présenter le criblage des données d'entrée, réalisé pour discriminer les entrées les plus influentes sur les résultats du modèle. Pour la raison explicitée ci-avant, seules les données mesurées et relatives à des hypothèses seront incluses dans cette partie de l'étude. Ce tri des données a pour but de mieux comprendre le modèle et de vérifier si certains paramètres d'entrée pourraient être mieux estimés afin d'améliorer le caractère prédictif du modèle. Plusieurs méthodes existent afin de réaliser ce criblage pour un modèle numérique [182]. Celle utilisée dans le cadre de ce travail est la méthode des plans d'expériences [183]. Habituellement utilisée dans le cadre d'expériences réelles, la méthode des plans d'expériences est dans ce cas-ci appliquée à des simulations numériques. Chaque simulation est donc considérée comme une « expérience numérique ». L'erreur inhérente aux expériences réelles, prise en compte à l'aide de répétition des expériences, ne doit ici pas être prise en compte car pour un même set de paramètres d'entrée, la simulation mène à un résultat identique. Cette analyse a été réalisée avec les données relatives à l'échantillon M2834 (Nimy-Blaton). La théorie relative aux plans d'expériences ne sera pas rappelée ici, le lecteur peut se référer à la littérature pour de plus amples détails [183], [184].

b. Mise en œuvre du plan d'expériences

Le tableau 5.2 présente les 13 paramètres d'entrée inclus dans cette étude, ainsi que la valeur de leurs niveaux haut (+1) et bas (-1). Toutefois, du fait de la faible quantité d'acides humiques mesurée en phase solide et des concentrations en carbone organique dissous, le pourcentage d'acides humiques en phase dissoute n'aurait pas pu dépasser deux pourcents. De ce fait, ce paramètre a été fixé à zéro. De plus, pour le pH égal à 5,7, le carbone organique dissous mesuré dans les lixiviats était nul, supprimant un facteur de plus à faire varier.

Un plan factoriel fractionnaire à 32 expériences a été adopté afin de limiter le nombre de simulations à effectuer (un plan factoriel complet aurait nécessité 4096 expériences). Cela revient à n'effectuer qu'une partie des simulations du plan complet. Néanmoins, les effets des interactions (coefficients a_{ij} dans l'équation 5.3) ne peuvent être calculés séparément et sont regroupés (on dit que les interactions sont « confondues »). Les confusions entre les différentes interactions sont reprises à l'annexe F.2. Ce plan permet donc uniquement de calculer les effets principaux des facteurs. Quant aux interactions d'ordre 3, elles sont négligées. Chacune des réponses Y du modèle PHREEQC est modélisée à l'aide d'un modèle linéaire fonction des 13 paramètres étudiés :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + \sum_{i,j=1,i \neq j}^n a_{ij}X_iX_j \quad (5.4)$$

Pour une réponse Y donnée (par exemple quantité d'un ETM en phase liquide), les effets a_i des facteurs sont estimés, en se servant de la matrice définissant les valeurs des facteurs pour chaque expérience et la matrice des réponses. Un test d'hypothèse permet de vérifier si les effets sont significativement différents de 0 ou non en calculant la *p-value*.

Pour évaluer l'importance d'un coefficient, la théorie des statistiques compare ce coefficient à son écart-type en faisant le rapport a_i/σ_{ai} . Ce rapport est appelé le *t* de Student. L'écart-type des coefficients σ_{ai} est déduit de la variance des coefficients $V(a_i)$, elle-même calculée à partir de la variance des écarts $V(e)$ qui ne dépend ici que de l'erreur sur le modèle postulé (pour rappel l'erreur expérimentale est nulle dans la cadre de cette étude puisqu'il s'agit d'expériences numériques).

À partir du *t* de Student, on peut évaluer la probabilité que le coefficient soit nul ou, autrement dit, sans importance ou peu significatif. Cette probabilité est la *p-value*. Si la *p-value* est proche de 0 (probabilité nulle), le

coefficient est influent. Si la *p-value* est proche de 1, le coefficient est proche de 0 et donc négligeable. Si la *p-value* possède une valeur intermédiaire, le coefficient est peut-être significatif ou non significatif. Dans ce travail, les facteurs ont été considérés comme influents pour une *p-value* inférieure à 0,05.

La simulation de la lixiviation en fonction du pH a donc été réalisée 32 fois en suivant la matrice du plan d'expérience (annexe E) fixant la valeur des paramètres. Pour permettre l'estimation du carbone organique dissous à l'aide des écarts-types expérimentaux, les pH simulés correspondent aux valeurs de pH observées lors du test EN 14429 sur le sédiment M2834. La génération de cette matrice et le calcul des effets des différents facteurs et des interactions du second ordre sur les différentes réponses du modèle ont été calculées à l'aide du logiciel JMP 12 [185].

Tableau 5.3: Facteurs inclus dans le plan d'expériences et leurs niveaux haut et bas

	Facteur	-1	+1	Remarque/référence
X1	% de carbone dans les acides humiques	50	60	Steelink [186]
X2	% de carbone dans les acides fulviques	40	50	Steelink [186]
X3	% d'acides humiques dans la matière organique dissoute	0	0	Voir remarque dans le texte (5.3.2.b)
X4	% d'acides fulviques dans la matière organique dissoute	10	30	Weng <i>et al.</i> [176]
X5	Quantité acides humiques dans le sédiment (mg de C kg ⁻¹)	17,2	21,9	Basé sur l'écart-type expérimental
X6	Quantité acides fulviques dans le sédiment (mg de C kg ⁻¹)	429,5	523,5	Basé sur l'écart-type expérimental
X7	Moles de fer extraites par le protocole d'extraction des oxydes de fer amorphes	6,8.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	Basé sur l'écart-type expérimental
X8	Moles de fer extraites par le protocole d'extraction des oxydes de fer cristallins	1,2.10 ⁻⁴	3,2.10 ⁻⁴	Basé sur l'écart-type expérimental
X9	Moles d'aluminium extraites par le protocole d'extraction des oxydes de fer amorphes	8,8.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	Basé sur l'écart-type expérimental
X10	Surface spécifique oxydes de fer et aluminium (m ² .g ⁻¹) amorphes	300	900	Valeur par défaut de 600m ² .g ⁻¹ pour les oxydes amorphes, 100m ² .g ⁻¹ pour les oxydes cristallins
X11	Surface spécifique oxydes de fer cristallins (m ² .g ⁻¹)	50	200	
X12	Carbone organique dissous (lixivié) (mg.kg ⁻¹)	f (pH)	f (pH)	Basé sur l'écart-type expérimental
X13	Moles de sites échangeurs d'ions (argiles)	7,5.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻³	Max et min calculé en fonction des % en argiles mesurés par DRX (en tenant compte d'une erreur de 5%), et des gammes de CEC des différents types d'argiles [166]

c. Résultats du plan d'expériences

Dans les tableaux 5.4, 5.5 et 5.6 sont repris les résultats du criblage des paramètres d'entrée pour les principales réponses du modèle PHREEQC. Ces réponses sont les concentrations relarguées des ETM étudiés en phase liquide, puisque c'est par comparaison de ces concentrations avec les concentrations expérimentales que le modèle est évalué. Les résultats complets (estimation des effets des facteurs, ...) sont présentés à l'annexe F. L'estimation des effets permet de trier les paramètres d'entrée en « influents » et « non influents ». Ces derniers sont en fait ceux pour lesquels l'effet n'est pas significativement différent de zéro, ou dont la valeur estimée est inférieure à dix pourcent de la valeur du paramètre le plus influent. Seuls sont repris dans ces tableaux les paramètres ayant un effet significatif sur au moins une des réponses. Les signes + et - indiquent si la valeur de l'effet estimé est positive ou négative (une valeur positive signifie qu'une augmentation de la valeur du facteur considéré fait croître la réponse étudiée, une valeur négative fait diminuer la réponse), le nombre de signes donnant une idée du classement en valeur absolue des effets (4 signes entre 100% et 75% de l'effet le plus important, 3 signes entre 75 et 50%, 2 signes entre 50 et 25% et 1 signe entre 25 et 10%, les paramètres dont l'effet est inférieur à 10% du plus influent n'étant pas repris ici). De plus, les concentrations maximales et minimales simulées obtenues lors de la réalisation du plan d'expériences sont reprises et comparées avec d'une part la valeur simulée du modèle initial (modèle présenté au point 5.1) et la valeur expérimentale. Cela permet d'estimer la variabilité de la réponse du modèle PHREEQC en fonction des variations des différents paramètres et d'estimer si des modifications de ces paramètres pourraient améliorer le caractère prédictif du modèle.

D'autre part les tableaux 5.3, 5.4 et 5.5 correspondent aux trois valeurs de pH 5,7, 7,5 et 8,5. 7,5 est le pH naturel du sédiment M2834, 5,7 et 8,5 des valeurs qui encadrent ce pH naturel. La gamme de pH [5,7-8,5] est un intervalle intéressant à étudier au niveau de la prédiction car susceptibles d'être rencontrées lors de scénarios de valorisation ou de traitements. Les résultats pour les autres valeurs de pH sont repris en annexe.

Un premier axe suivant lequel étudier les trois tableaux ci-après est la variation entre les valeurs maximales et minimales prises par les concentrations relarguées en ETM lors du plan d'expériences. A un pH de 5,7, malgré les variations des paramètres d'entrée, les concentrations relarguées en Cd, Co, Ni et Pb varient très peu. On peut donc faire l'hypothèse que le

caractère prédictif du modèle ne peut pas être amélioré par rapport au modèle initial par variation des paramètres d'entrée étudiés ici dans les gammes de valeurs spécifiées au tableau 5.2. L'analyse des résultats du plan d'expériences permet toutefois de déterminer les paramètres les plus influents pour chaque réponse. Pour les ETM dont la concentration varie le plus (Cr, Cu et Zn), le facteur X10 (surface spécifique des oxydes amorphes) est le facteur le plus influent.

Tableau 5.4: Effet des facteurs influents sur les différentes réponses du modèle PHREEQC pour la simulation à pH=5,7, et comparaison des valeurs max. et min. obtenues lors du plan d'expériences avec les résultats du modèle initial et les résultats expérimentaux. Toutes les concentrations sont en mg.kg⁻¹. 4 signes=effet entre 100% et 75% de l'effet le plus important, 3 signes entre 75 et 50%, 2 signes entre 50 et 25% et 1 signe entre 25 et 10%, les paramètres dont l'effet est inférieur à 10% du plus influent ne sont pas repris.

pH=5,7	X2	X6	X9	X10	Max.	Min.	Valeur exp.	Modèle initial
Cd	----	++++		++++	0,719	0,705	1,36	0,704
Co	----	++++		+++	0,732	0,720	1,93	0,702
Cr			-	----	0,130	0,036	0,01	0,059
Cu			-	----	9,909	3,375	0,34	4,953
Ni	+		-	----	12,387	12,231	2,90	12,265
Pb	----				14,387	13,300	0,35	14,107
Zn				----	711,118	651,386	230,66	677,660

Au pH naturel du sédiment, les variations des concentrations relarguées prédites suite aux variations des paramètres sont plus marquées. Pour le cuivre et le plomb, l'écart entre la valeur prédite par le modèle PHREEQC et la valeur expérimentale pourrait même être expliquée par les incertitudes sur les données d'entrée. A cette valeur de pH, les facteurs influents sont la concentration en carbone organique dissous (X12), qui influence directement la quantité de sites de sorption sur la matière organique dissoute et donc une partie de la concentration en ETM en phase liquide, ainsi que la surface spécifique des oxydes amorphes (X10). La part d'acides fulviques dans la matière organique dissoute (X4) est également un facteur influent.

Tableau 5.5 : Effet des facteurs influents sur les différentes réponses du modèle PHREEQC pour la simulation à pH=7,5 (pH naturel), et comparaison des valeurs max et min obtenue lors du plan d'expériences avec les résultats du modèle initial et les résultats expérimentaux. Toutes les concentrations sont en mg.kg⁻¹. 4 signes=effet entre 100% et 75% de l'effet le plus important, 3 signes entre 75 et 50%, 2 signes entre 50 et 25% et 1 signe entre 25 et 10%, les paramètres dont l'effet est inférieur à 10% du plus influent ne sont pas repris.

pH=7,5	X2	X4	X5	X9	X10	X12	Max	Min	Valeur exp.	Modèle initial
Cd		+			--	++++	0,071	0,055	0,02	0,060
Co	-	++		-	----	+	0,00117	0,00115	<0,02	0,00119
Cr				-	----		0,119	0,035	0,01	0,059
Cu	-	+++			---	++++	0,617	0,031	0,12	0,081
Ni				-	----		7,367	2,754	0,08	4,168
Pb	-	+++	-		---	++++	7,165	0,217	<0,17	0,724
Zn		++++				++++	17,304	16,109	2,27	15,669

En milieu basique, les facteurs influents sont plus nombreux, mais la surface spécifique des oxydes amorphes et le carbone organique dissous restent les paramètres les plus importants. Cependant, à part pour le plomb, la variation de la réponse du modèle induite par les variations des valeurs des paramètres d'entrée n'expliquent pas les différences entre les valeurs simulées et expérimentales.

Tableau 5.6 : Effets des facteurs influents sur les différentes réponses du modèle PHREEQC pour la simulation à pH=8,5, et comparaison des valeurs max et min obtenue lors du plan d'expériences avec les résultats du modèle initial et les résultats expérimentaux. Toutes les concentrations sont en mg.kg⁻¹. 4 signes=effet entre 100% et 75% de l'effet le plus important, 3 signes entre 75 et 50%, 2 signes entre 50 et 25% et 1 signe entre 25 et 10%, les paramètres dont l'effet est inférieur à 10% du plus influent ne sont pas repris.

pH=8,5	X2	X4	X5	X6	X8	X9	X10	X12	Max	Min	Valeur exp.	Modèle initial
Cd							--	++++	0,06	0,04	<0,03	0,053
Co	--	-		++		-	----	---	0,0097	0,0095	0,07	0,010
Cr						-	----		0,26	0,08	0,01	0,15
Cu						-	----	+	1,13	0,16	0,06	0,46
Ni						-	----		2,53	0,53	0,05	0,93
Pb	-	+++	-				---	++++	2,32	0,03	<0,17	1,21
Zn					+		----	++	4,59	2,83	0,9	3,33

d. Tentative d'estimation de la surface spécifique des hydroxydes amorphes dans les échantillons de sédiments

Les résultats du plan d'expériences présentés au point précédent ont montré qu'un des paramètres influençant le plus les résultats du modèle dans la gamme de pH 5,7-8,5 est la surface spécifique des oxydes et hydroxydes amorphes de fer et d'aluminium. Dans le modèle de complexation de surface utilisé, la surface spécifique intervient dans le calcul de la densité de sites de sorption, ainsi que dans le terme électrostatique. Suivant le modèle de Dzombak et Morel la surface spécifique des oxydes amorphes a été fixée à $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Vu l'importance de ce paramètre, une estimation de la surface spécifique des oxydes réellement présents dans le sédiment a été réalisée.

L'estimation de la surface spécifique des différents composants d'un système complexe tel qu'un sédiment n'est pas chose aisée. Après consultation de la littérature, plusieurs exemples de mesure de la contribution de la surface spécifique des oxydes dans des sols ont été trouvés [187]–[189]. La procédure suivie ici est inspirée de ces études, à savoir la mesure de la surface spécifique par la méthode BET [190] (détermination de la surface spécifique à partir de l'isotherme d'adsorption à l'azote à 77K) des échantillons avant et après extraction des hydroxydes de fer (par la méthode ISO 12782-1, voir point 2.2.4) ; la surface spécifique attribuée aux oxydes est déterminée à partir de la différence entre les deux surfaces spécifiques calculées, en faisant l'hypothèse que parmi les phases extraites les oxydes contribuent très majoritairement à la perte de surface spécifique.

En théorie, l'extraction des hydroxydes de fer entraîne une diminution de la surface spécifique. L'estimation de la surface spécifique des oxydes s'effectue alors comme exposé ci-dessous [189].

La surface spécifique attribuée aux autres composants des sédiments (ce qui n'est pas extrait par la méthode ISO 12782-1, c'est-à-dire les phases minérales autres que les oxydes de fer amorphes, ainsi que la matière organique) est calculée par la relation suivante :

$$SS_{\text{min+org}} = \frac{SS_{\text{résidu}} \cdot (100 - \% \text{ perte masse})}{100} \quad (5.5)$$

- $SS_{\text{min+org}}$ ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ sédiment) est la surface spécifique de la matière minérale et organique non extraite (par rapport à l'échantillon initial)
- $SS_{\text{résidu}}$ ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ de résidu) est la surface spécifique mesurée du résidu de l'extraction.

La contribution des oxydes extraits à la surface spécifique de l'échantillon de départ est

$$SS_{oxydes} = SS_{\text{échantillon brut}} - SS_{\text{min+org}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ sédiment)} \quad (5.6)$$

La surface spécifique des oxydes est alors obtenue en rapportant cette surface à la quantité d'oxydes présente dans l'échantillon de départ :

$$SS'_{oxydes} = \frac{SS_{oxydes}}{\text{contenu en oxydes}} * 100 \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \quad (5.7)$$

La question est alors de savoir quel contenu en oxydes prendre en compte :

- soit on attribue toute la perte de masse de l'extraction aux oxydes de fer amorphes (peu probable car d'autres matières minérales sont susceptibles de se dissoudre pendant l'extraction) ;
- soit on prend en compte le contenu en oxydes de fer uniquement pour l'attribution de la surface spécifique ;
- soit on attribue également aux oxydes d'aluminium, de silicium et de manganèse une partie de la surface spécifique. A cette fin, les quantités d'Al, Si et Mn ont été également mesurées lors de l'extraction par la procédure ISO 12782-1.

Le tableau 5.7 reprend les résultats relatifs à l'extraction des oxydes de fer amorphes, aux mesures BET de surface spécifique et les surfaces spécifiques calculées pour les oxydes. Les quantités d'oxydes contenues dans les sédiments ont été calculées à partir de la concentration en Fe, Al, Si ou Mn dans la solution d'extraction et des masses molaires attribuées aux oxydes.

En considérant les oxydes de fer seuls ou également les autres oxydes, on obtient pour les sédiments Nimy-Blaton (M2834) et Dampremy (M4837) des valeurs de surface spécifique proches de la valeur par défaut de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les valeurs obtenues pour l'échantillon de Seneffe (M5106) sont un peu plus élevées.

Tableau 5.7 : Résumé d'extraction des oxydes de fer amorphes et de la détermination de leur surface spécifique pour les trois échantillons de sédiments

	M2834	M4837	M5106
Surface spécifique BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	4,8	3,8	16,3
Surface spécifique BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) après extraction ISO 12782-1	1,7	0,9	8,6
Masse initiale sédiment (g) sec	10,084	10,109	10,007
Perte de masse après extraction (g)	0,630	0,461	0,752
$SS_{min+org}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sédiment)	1,6	0,9	7,9
SS_{oxydes} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sédiment)	3,2	2,9	8,3
g oxyde de Fe/g de sédiment (FeOOH $M=89\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$4,06 \cdot 10^{-3}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$
g oxyde d'Al/g de sédiment (Al_2O_3 $M=102$ g/mol)	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$7,12 \cdot 10^{-4}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
g oxyde de Si/g de sédiment (SiO_2 $M=60$ g/mol)	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$6,43 \cdot 10^{-4}$
g oxyde de Mn/g de sédiment (MnO_2 $M=87$ g/mol)	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$
en attribuant toute la perte de masse aux oxydes de fer	52,0	63,5	111,1
Surface spécifique oxydes ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en tenant compte seulement de la masse de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	792,4	713,9	1445,9
En tenant compte de la masse des oxydes de Fe, Al, Si, Mn extraits --> 1 seule « entité »	557,0	565,9	821,6

La figure 5.21 illustre l'effet concret sur le modèle d'une modification de la surface spécifique des oxydes prise en compte. Le modèle « initial » (surface spécifique = $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est comparé avec un modèle prenant en compte une surface spécifique plus élevée ($900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui n'est pas invraisemblable compte tenu des résultats du tableau 5.6) pour l'échantillon M2834.

Comme attendu au vu des effets calculés à l'aide du plan d'expériences, l'augmentation de la surface spécifique des oxydes amorphes diminue la concentration d'ETM relarguée dans certaines gammes de pH. Toutefois l'effet sur le zinc et le cobalt est négligeable et ce sur l'entièreté de la gamme de pH [2-12]. Cela est dû au fait que dans le modèle le relargage de ces éléments est contrôlé par l'équilibre avec des phases minérales (Zn_2SiO_4 et Co_3O_4) et que la modification de la surface spécifique des oxydes entraîne soit une diminution de la quantité de phase minérale présente initialement pour le zinc (au pH de 7,5), soit aucun changement pour le cobalt. La spéciation du zinc est légèrement modifiée, celle pour le cobalt ne change pas.

Pour les autres éléments, la diminution du relargage est variable suivant le pH. Cette diminution ne permet pas d'améliorer significativement le modèle par rapport aux résultats expérimentaux, mais permet dans certains cas de s'en rapprocher avec une modification des quantités relarguées de l'ordre de 20 à 30% de la quantité initiale.

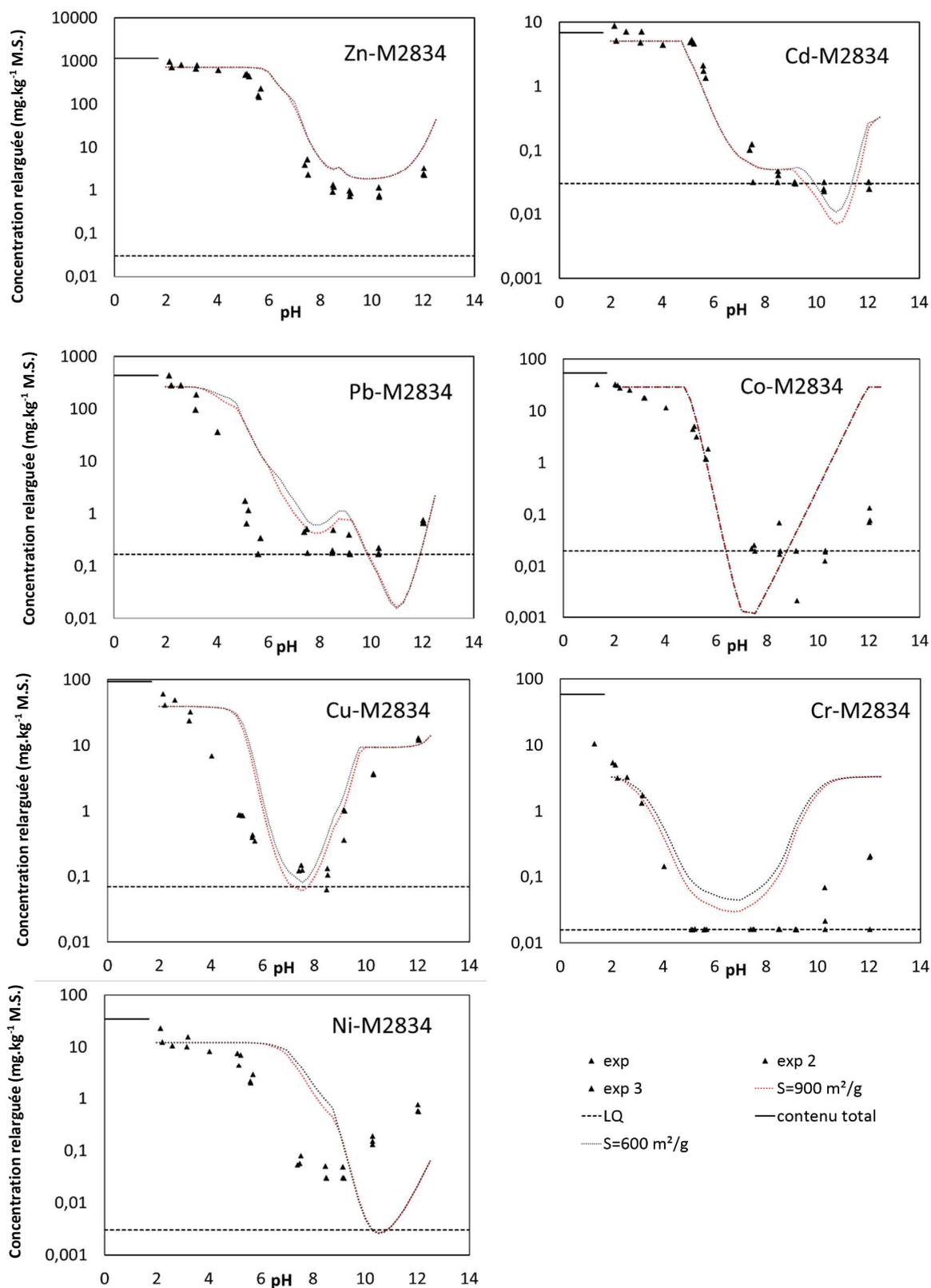


Figure 5.19 : Résultats expérimentaux et simulés du relargage des ETM du sédiment M2834, avec surface spécifique des oxydes=600 et 900 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

e. Conclusions au sujet du plan d'expériences et de l'étude plus approfondie de l'effet de la surface spécifique des oxydes

Il ressort de ce criblage par plan d'expériences que les facteurs influents sur les réponses « concentration en ETM en phase liquide », qui est la réponse la plus intéressante du modèle, sont au final peu nombreux. Les facteurs influents sont la surface des oxydes amorphes, la concentration en carbone organique dissous, la fraction des acides fulviques en phase liquide et le pourcentage en carbone des acides fulviques. Les paramètres relatifs aux acides humiques ont très peu d'influence, ce qui semble logique vu la faible quantité de ces espèces dans le sédiment. Le paramètre relatif à la quantité de sites d'échange sur les argiles n'apparaît jamais comme important. Cela est cohérent avec l'observation faite sur la figure 5.6 où l'ajout du modèle de sorption sur les argiles ne modifiait pas les courbes simulées de lixiviation en fonction du pH, alors que par exemple la prise en compte de la matière organique modifiait les résultats pour certains éléments.

Par contre, la variation des quantités relarguées simulées en fonction de la variation des paramètres lors de la réalisation du plan d'expériences ne recouvre pas les écarts entre les résultats du modèle PHREEQC et les résultats expérimentaux, excepté pour le plomb et le cuivre dans certaines conditions. La valeur de la surface spécifique des oxydes amorphes dans les sédiments, qui avait été fixée par défaut à $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a été investiguée plus en détails. La procédure suivie mène à l'obtention de valeurs comprises entre 560 et $1450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ suivant les échantillons et les hypothèses du calcul. L'ordre de grandeur de $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ est donc un bon « compromis », d'autant que la modification de la surface spécifique dans le modèle n'améliore pas sensiblement les résultats.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre a été présentée la modélisation du relargage des ETM contenus dans les échantillons de sédiments étudiés. La méthodologie employée s'appuie sur l'utilisation de paramètres thermodynamiques génériques et de modèles précédemment publiés dans la littérature, ce qui permet de modéliser le comportement des ETM dans des conditions chimiques diverses (changement de pH, de force ionique, ...). Les résultats de cette approche de modélisation ont été évalués en comparant le relargage des ETM simulé et mesuré expérimentalement, en fonction du pH, de trois

échantillons de sédiments. Les résultats simulés sont en adéquation avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne les tendances observées et sont dans certains cas très proches des mesures réalisées. Cependant des différences d'un ordre de grandeur (voire plus) sont observées dans certaines gammes de pH. Or un des intérêts du modèle, outre la compréhension des phénomènes responsables du relargage des ETM, est, si pas la prédiction absolue du relargage, son utilisation pour évaluer l'effet de modifications chimiques sur le comportement du sédiment, par exemple en situation de traitement. Dès lors il apparaît important d'obtenir un modèle le plus prédictif possible, et donc de pouvoir représenter le plus fidèlement possible les résultats expérimentaux. L'étude plus approfondie de la sensibilité du modèle à différents paramètres n'a pas apporté d'améliorations significatives des résultats.

On l'a vu les sédiments représentent un mélange très complexe de phases minérales et organiques et sont donc difficiles à caractériser avec précision (contenu en oxydes et leurs propriétés, caractéristiques de la matière organique, ...). Afin de valider et d'améliorer le modèle et les paramètres thermodynamiques utilisés, celui-ci est testé dans le chapitre suivant sur des assemblages de phases pures et bien caractérisées, afin de s'affranchir des incertitudes inhérentes à la complexité des sédiments.

Chapitre 6 **Sorption du plomb et du zinc en présence de phases solides naturelles**

6.1 Démarche

Le chapitre 5 a présenté la modélisation du comportement des ETM dans les échantillons de sédiments étudiés. Si globalement le modèle permet de représenter l'évolution du relargage des différents éléments sur la gamme de pH entre 2 et 12, des écarts parfois importants (un ordre de grandeur) peuvent subsister entre les résultats de simulation et les points expérimentaux. L'analyse de sensibilité menée sur le modèle a permis d'identifier les paramètres influents, mais mis à part pour certains éléments, les écarts entre résultats simulés et mesures expérimentales n'ont pas pu être expliqués. Afin d'analyser plus en détail le modèle, une étude du comportement des ETM sur les phases naturelles constituant les sédiments de dragage est développée dans ce chapitre. L'assemblage de ces phases constitue dès lors un sédiment artificiel. La mesure de la rétention des ETM sur ces phases solides et la comparaison avec les prédictions du modèle doivent permettre de valider voire d'améliorer les paramètres du modèle utilisé au chapitre 5. Ce type de démarche a été mise en évidence dans la littérature comme un moyen d'étudier plus en détails les modèles multisurfaces relatifs à des systèmes naturels [109]. Contrairement à d'autres études se concentrant exclusivement sur la réalisation de telles mesures de sorption et en la paramétrisation des modèles [128], [130]–[132], cette partie du travail présenté ici a surtout pour objectif de valider le modèle utilisé et/ou identifier les divergences entre les résultats simulés et mesurés.

Dans le cadre de cette étude, le zinc et le plomb ont été retenus car ces deux éléments se retrouvent dans les trois échantillons de sédiments étudiés et sont relargués en quantités importantes. Concernant les phases solides, il a été

décidé ici de ne pas aborder la rétention des ETM par la matière organique, ses propriétés étant très variables (que ce soit au niveau temporel ou en fonction de l'origine des échantillons). L'étude de la matière organique et de la sorption des ETM sur cette dernière peut à elle seule constituer un travail conséquent. L'étude se concentrera sur un hydroxyde de fer amorphe, la ferrihydrite 2-line, étant donné que les paramètres du modèle de double couche diffuse de Dzombak et Morel ont été obtenus à partir de données relatives à cette phase solide. L'influence du quartz (SiO_2) et de la calcite (CaCO_3) sera étudiée, ces phases minérales étant présentes en quantités importantes dans la matrice des échantillons de sédiments. L'influence de la présence d'une argile, l'illite, sera également évaluée.

La ferrihydrite 2-line a été synthétisée préalablement aux expériences. Le quartz utilisé est du quartz broyé, ayant une granulométrie comprise entre 5 et $95\mu\text{m}$, et donc proche de la granulométrie des échantillons de sédiments étudiés. Sa surface spécifique est de $2,45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (données du fournisseur SIBELCO). Le carbonate de calcium employé, en poudre, provient de la société VWR (grade pour analyse). L'illite, quant à elle, est une illite de référence provenant de la *Clay Mineral Society* (illite IMt-2, Silver Hill Montana USA [191]).

Les concentrations initiales en zinc et en plomb, ainsi que les concentrations en phases solides, ont été choisies de manière à correspondre aux proportions observées dans l'échantillon M2834 et compte tenu d'un rapport liquide/solide de 10 (conditions prévalant lors du test de lixiviation EN 14429). Ces concentrations sont reprises dans le tableau 6.1.

Ce chapitre présente tout d'abord la réalisation des essais expérimentaux et leurs résultats. La deuxième partie concerne la modélisation de ces essais. Les résultats simulés et mesurés sont comparés et des modifications sont apportées au modèle pour l'améliorer. Enfin, ces modifications sont incorporées au modèle de relargage des ETM des sédiments pour évaluer leur impact dans le système complet.

Tableau 6.1: Rappel des caractéristiques de l'échantillon M2834 et concentrations retenues pour les essais de sorption du zinc et du plomb

	M2834	Essais de sorption
HFO	4380 mg.kg^{-1}	500 mg HFO L^{-1}
CaCO_3	$\sim 370 \text{ g.kg}^{-1}$	30 $\text{g CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$
SiO_2	$\sim 370 \text{ g.kg}^{-1}$	35 $\text{g SiO}_2 \text{ L}^{-1}$
Illite	$\sim 150 \text{ g.kg}^{-1}$	12 g illite L^{-1}
Zn	1149 mg.kg^{-1}	100 mg Zn L^{-1}
Pb	434 mg.kg^{-1}	50 mg Pb L^{-1}

6.2 Synthèse de la ferrihydrite 2-line et caractérisation

La ferrihydrite 2-line a été synthétisée grâce à un protocole tiré de Schwertmann et Cornell [192]. Trois batches ont été réalisés et rassemblés afin d'avoir assez de matière pour l'ensemble des essais.

La ferrihydrite a été précipitée en ajoutant à une solution de nitrate de fer (III) du KOH, jusqu'à un pH compris entre 7 et 8. Le précipité a alors été lavé cinq fois à l'eau ultrapure (cinq cycles centrifugation-lavage). Le solide humide obtenu a alors été congelé (d'après le protocole de Fevry [193]) durant 24h, avant d'être séché à l'étuve 48h à une température de 50°C. L'oxyde de fer a ensuite été broyé manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon avant d'être analysés par DRX, analyse qui a confirmé l'obtention de ferrihydrite 2-line. Le diffractogramme est présenté à la figure 6.1(a) ainsi que le diffractogramme théorique de la ferrihydrite 2-line (b). Ce dernier est comparé à celui de la ferrihydrite 6-line, une forme plus cristalline qui aurait pu être obtenue si la synthèse s'était mal déroulée. On constate que seul deux pics sont présents sur le diffractogramme expérimental contrairement à à celui-ci la ferrihydrite 6-line. Le protocole détaillé de la synthèse se trouve à l'annexe G.1. Durant la durée des essais, la ferrihydrite a été conservée dans un récipient hermétique à une température de 4 °C.

Une mesure de la surface spécifique par la méthode BET a également été effectuée sur chaque échantillon de ferrihydrite synthétisé, donnant des surfaces spécifiques entre 350 et 370 m².g⁻¹. Ces valeurs sont conformes aux valeurs trouvées dans la littérature pour la ferrihydrite. La surface spécifique théorique considérée dans la plupart des modèles est de 600 m².g⁻¹; la différence serait due à l'agrégation des particules, qui empêche l'azote de pénétrer dans tous les pores du solide [126]. La surface spécifique théorique de 600 m².g⁻¹ sera considérée dans le modèle, mais cette analyse a permis de confirmer la grande surface spécifique du matériau synthétisé.

En outre, le contenu en fer de la ferrihydrite a été déterminé par attaque acide (protocole présenté au point 2.2.1) suivie par une analyse ICP-AES. Le contenu en fer de la ferrihydrite synthétisée est de 10,9 mmol de fer par gramme de ferrihydrite, ce qui est conforme aux valeurs trouvées dans la littérature [126], [194]. Cette information sera utilisée pour calculer le nombre de sites de sorption de la ferrihydrite lors de la modélisation (pour rappel le modèle de complexation de surface considère 0,005 mole de sites « forts » par mole de fer et 0,2 mol de sites « faibles » par mole de fer).

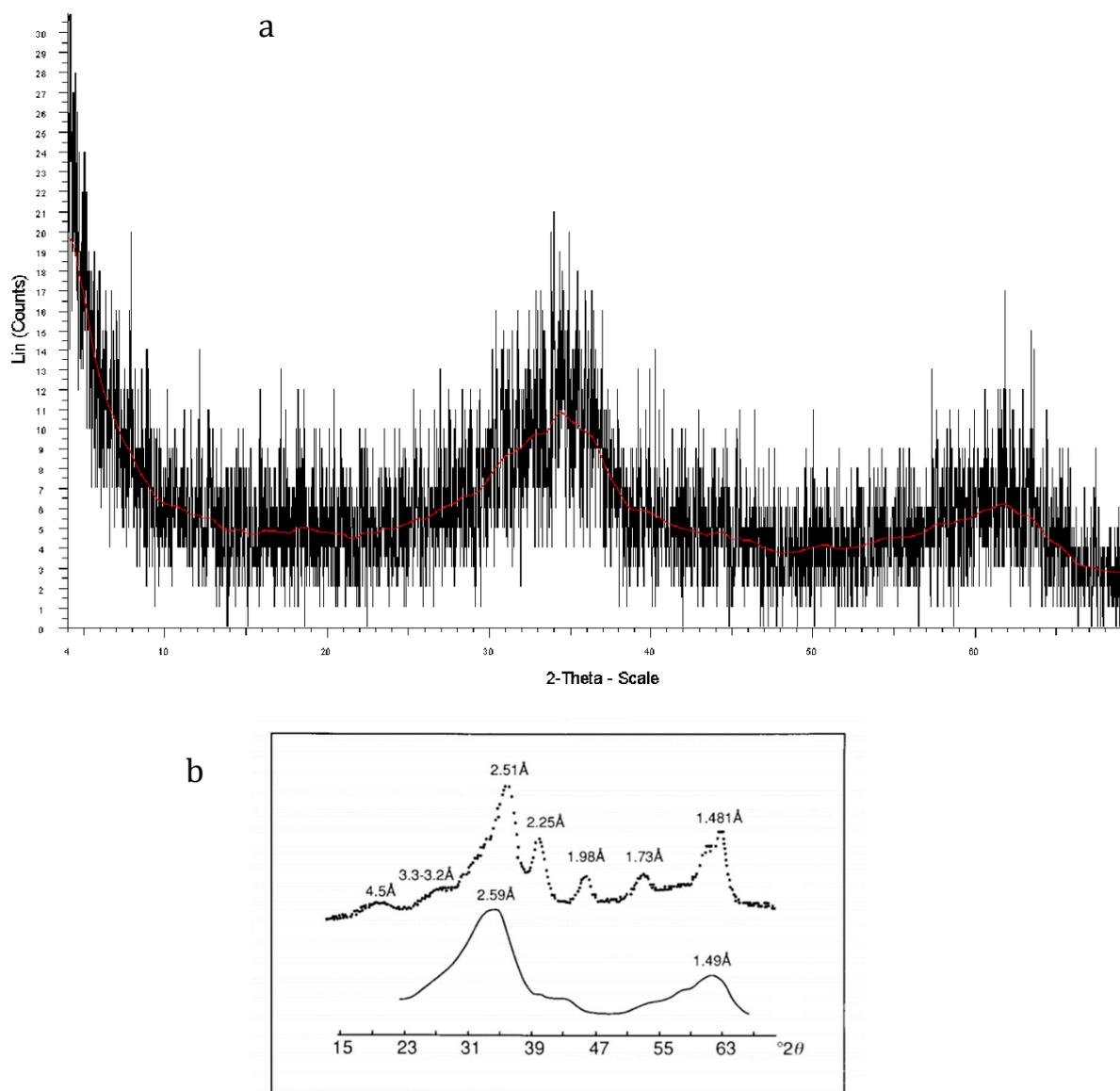


Figure 6.1: Diffractogramme obtenu pour la ferrihydrite synthétisée (a) et diffractogramme publiés par Drits *et al.* [206] pour la ferrihydrite 2-line (en dessous) et 6-line (au-dessus) (b)

6.3 Expériences d'adsorption

6.3.1 Protocole général

L'ensemble des expériences dont les résultats sont présentés ci-après a été réalisé selon le protocole décrit dans ce paragraphe. Le protocole détaillé se trouve en annexe G.2.

Une solution de concentration fixée en zinc, en plomb, ou un mélange des deux éléments est mise en contact avec une suspension contenant les phases solides. La solution résultante est séparée en deux, et de l'acide nitrique HNO_3 ou de l'hydroxyde de sodium NaOH est ajouté afin de balayer la gamme de pH entre 2 et 12. Pour chaque valeur de pH retenue, un échantillon de 30 mL est prélevé et équilibré durant 48h dans un tube en polypropylène sous agitation par retournement. Après mesure du pH final, le mélange est filtré sur filtre-seringue en acétate de cellulose ($0,2 \mu\text{m}$) avec ou sans centrifugation préalable. Les concentrations en zinc et en plomb sont ensuite déterminées par analyse ICP-AES. Pour certains essais, les concentrations en calcium, silicium et fer ont été également déterminées afin d'évaluer la dissolution éventuelle des différentes phases solides. Ces analyses ont permis de confirmer que moins de 5 % de la ferrihydrite était dissoute à $\text{pH}=2$. La concentration en silicium lors des expériences impliquant le quartz était relativement constante autour de 1mg.L^{-1} , sauf au-dessus de $\text{pH}=12$ (10mg.L^{-1}). Enfin, l'évolution de la concentration en calcium en fonction du pH correspond à la dissolution de la calcite pour les essais concernés. La prise en compte de ces concentrations dans les simulations devrait permettre d'améliorer la modélisation du système.

Lors des différentes expériences, aucune précaution n'a été prise quant à l'exclusion du CO_2 atmosphérique. Sa présence sera dès lors prise en compte durant la phase de modélisation.

6.3.2 Résultats et discussion

a. Zinc

Le tableau 6.2 reprend les essais réalisés concernant la rétention du zinc sur différentes phases solides. Les premiers essais concernent la sorption du zinc sur de la ferrihydrite seule. Ensuite, du quartz, un des composés majoritaires dans les sédiments a été ajouté au système afin d'évaluer si sa présence influençait la quantité de zinc retenue en phase solide. L'effet des carbonates a également été étudié, de même que l'effet de l'illite. La concentration initiale en zinc reprise dans le tableau est celle déterminée par ICP-AES.

Tableau 6.2: Liste des essais réalisés concernant la sorption du zinc en présence de différentes phases solides

N° essai	[Zn] (mg.L ⁻¹)	HFO (mg.L ⁻¹)	SiO ₂ (g.L ⁻¹)	CaCO ₃ (g.L ⁻¹)	illite (g.L ⁻¹)
1	106,3	513	-	-	-
2	107,0	536	-	-	-
3	92,9	502	35,1	-	-
4	96,1	524	35,8	30,1	-
5	95,2	535	35,0	30,1	-
6	91,9	511	35,2	30,1	12
7	101,7	-	-	-	-

Les figures 6.2 et 6.3 présentent le pourcentage de zinc restant en phase liquide par rapport à la concentration initiale, à l'équilibre et en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés. La figure 6.3 se focalise sur la gamme de pH 4-10 pour des raisons de visibilité. La limite de quantification de la mesure ICP est également représentée pour comparaison avec les valeurs mesurées.

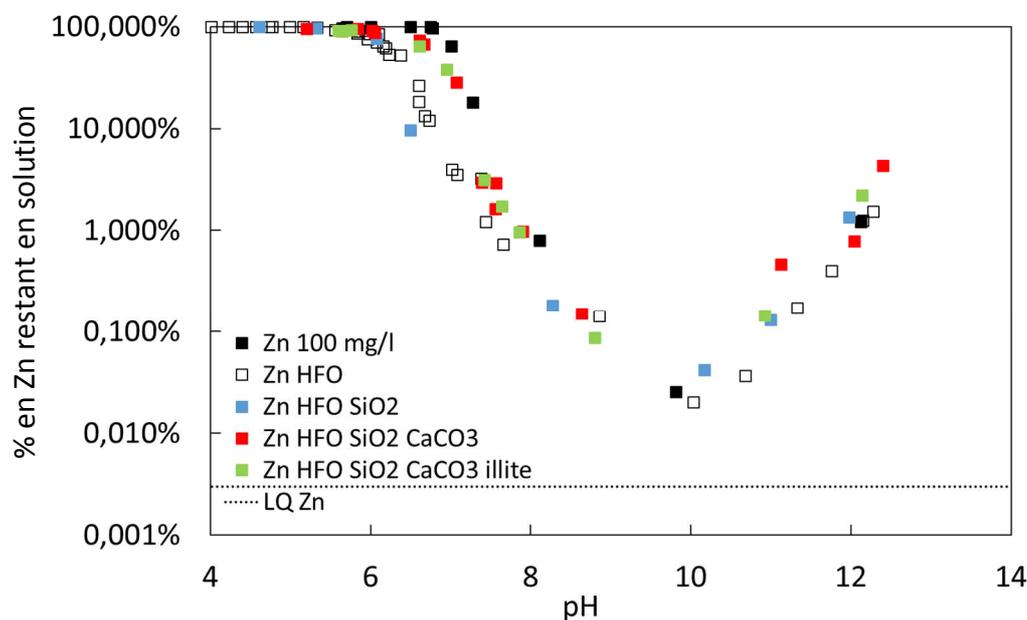


Figure 6.2: Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (échelle logarithmique)

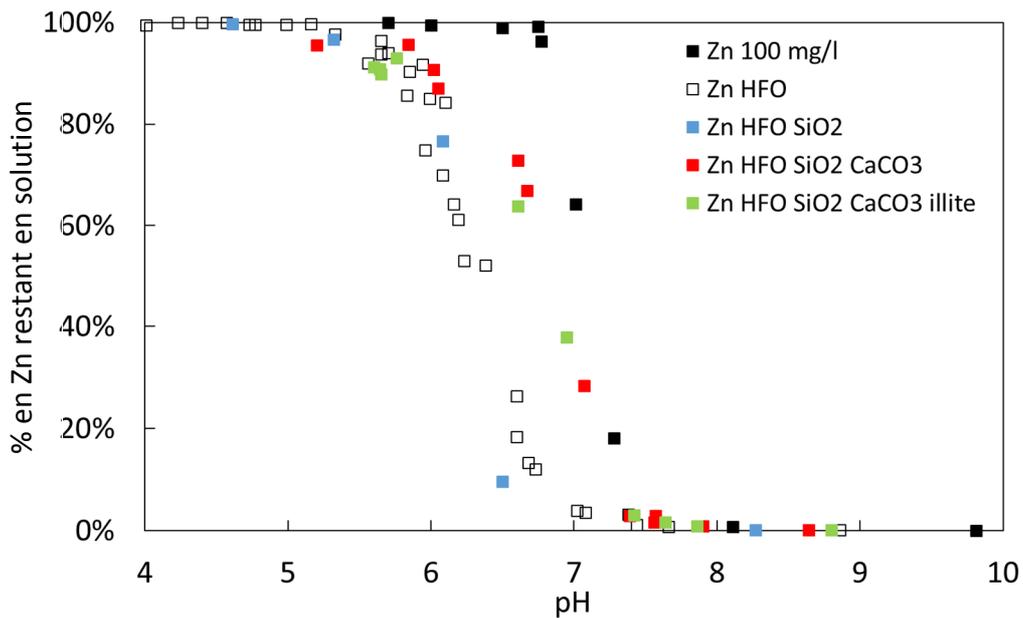


Figure 6.3 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (zoom sur la gamme de pH 4-10)

En l'absence de phases solides, la concentration en zinc diminue à partir d'un pH autour de 6,7, ce qui est dû à la précipitation d'oxyde ou hydroxyde de zinc. La ferrihydrite fait diminuer la concentration en zinc à partir de pH= 5,3, par adsorption. A un pH de 6,7, 90% du zinc initialement présent est retenu en phase solide. L'ajout du quartz ne modifie pas sensiblement la rétention du zinc sur l'ensemble de la gamme de pH testée, les ordres de grandeur restant inchangés. Une légère augmentation de la sorption est observée entre pH 6 et 7. En revanche, l'ajout de carbonates a pour effet de diminuer, à pH constant, la sorption du zinc, la courbe étant décalée vers des pH plus élevés. Par rapport à ce dernier système, l'ajout d'illite n'a pas d'effet clairement visible sur la rétention du zinc.

b. Plomb

Le tableau 6.3 reprend la liste des essais réalisés concernant la sorption du plomb. Les résultats sont présentés aux figures 6.4 et 6.5.

Tableau 6.3 : Liste des essais réalisés concernant la sorption du plomb en présence de différentes phases solides

N° essai	[Pb] (mg.L ⁻¹)	HFO (mg.L ⁻¹)	SiO ₂ (g.L ⁻¹)	CaCO ₃ (g.L ⁻¹)	illite (g.L ⁻¹)
1	52,6	-	-	-	-
2	54,7	500	-	-	-
3	58,2	502	-	-	-
4	52,4	500	35	-	-
5	55,9	499	35	34	-
6	56,8	500	35	34	12

En l'absence de phase solide, le plomb précipite en milieu basique (plus de 90% du plomb est précipité à pH 10, et est ensuite en partie relargué aux pH supérieurs). Un essai a également été réalisé dans un milieu contenant du plomb seul et de la calcite, ce qui a mis en évidence la précipitation du plomb sous forme de PbCO₃ à partir d'un pH de 6. Dans ce cas, la quantité de plomb retenue en phase solide est supérieure au premier cas, et le plomb est également relargué en milieu basique. En présence de ferrihydrite, la diminution de la concentration en plomb survient dès pH=3, 90% du plomb étant adsorbé à pH=5. Le quartz n'influence pas les quantités sorbées, sauf en milieu acide (pH<4) (un seul point a été obtenu dans cette gamme de pH pour le système Pb-HFO-SiO₂ mais la tendance semble confirmée avec les systèmes contenant les carbonates et/ou l'illite).

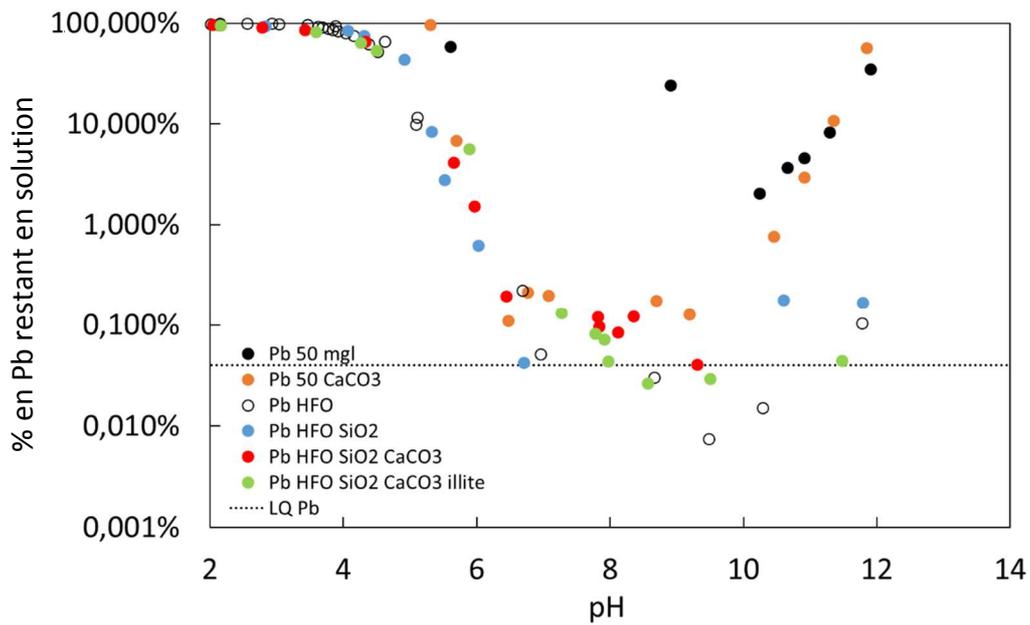


Figure 6.4 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (échelle logarithmique)

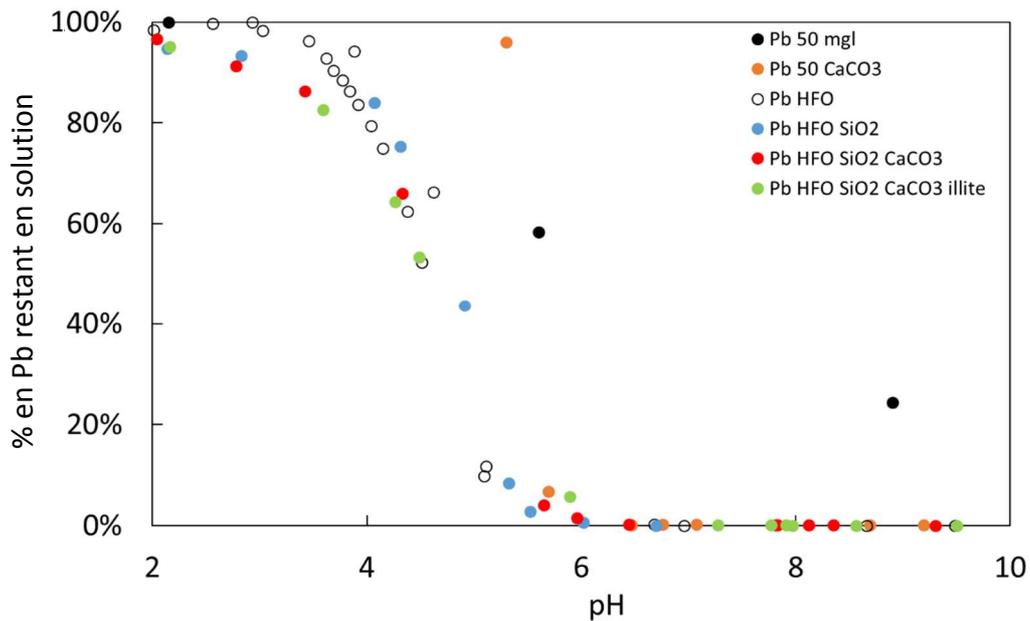


Figure 6.5 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH, pour les différents systèmes étudiés (zoom sur la gamme de pH 2-10)

Pour le reste de la gamme de pH, l'ajout du quartz, des carbonates et de l'illite ne modifie pas significativement la rétention du plomb.

c. Rétention du zinc et du plomb en mélange

Enfin, une série d'essais a été réalisée avec un mélange contenant du plomb et du zinc. La liste de ces essais est reprise dans le tableau 6.4.

Tableau 6.4 : Liste des essais réalisés concernant la sorption du plomb et du zinc en mélange en présence de différentes phases solides

N° essai	[Pb] (mg.L ⁻¹)	[Zn] (mg.L ⁻¹)	HFO (mg.L ⁻¹)	SiO ₂ (g.L ⁻¹)	CaCO ₃ (g.L ⁻¹)	illite (g.L ⁻¹)
1	55,7	97,4	-	-	-	-
2	53,5	105,7	496	-	-	-
3	53,9	88,6	506	-	-	-
4	56,4	111,2	201	-	-	-
5	55,6	100,9	513	35	-	-
6	55,1	108,3	508	35	30	-

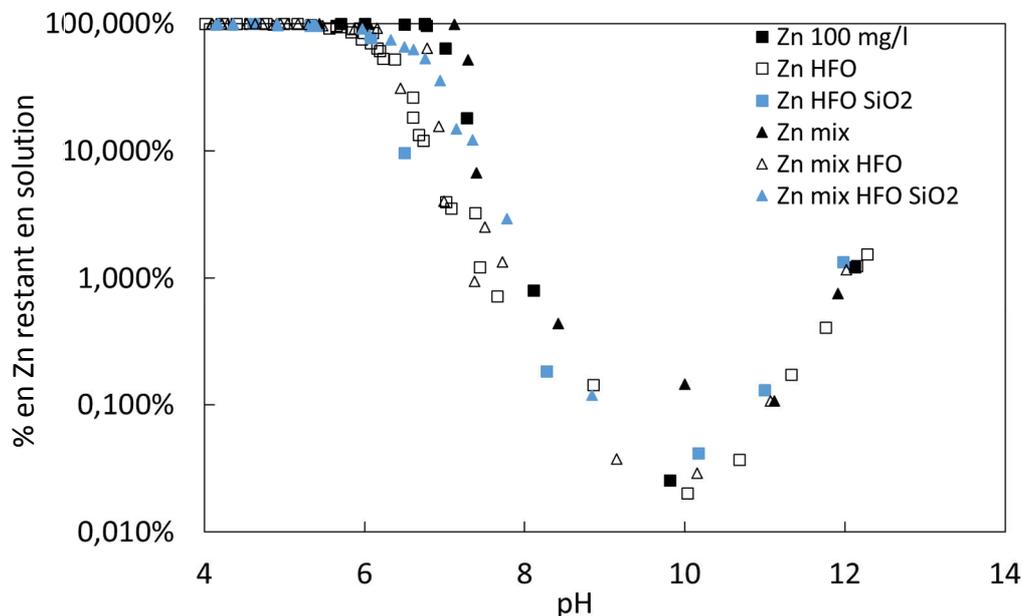


Figure 6.6 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-SiO₂, en mélange ou non avec le plomb (échelle logarithmique)

Les figures 6.6, 6.7 et 6.8 comparent, pour les différents systèmes étudiés, la rétention du zinc seul ou en mélange avec le plomb. Par rapport au zinc

lorsqu'il est le seul ETM, le zinc en mélange avec le plomb s'adsorbe à des valeurs de pH légèrement plus élevées. Pour des pH supérieurs à environ 8,5, les ordres de grandeur des concentrations en zinc restant en solution sont les mêmes en mélange ou non.

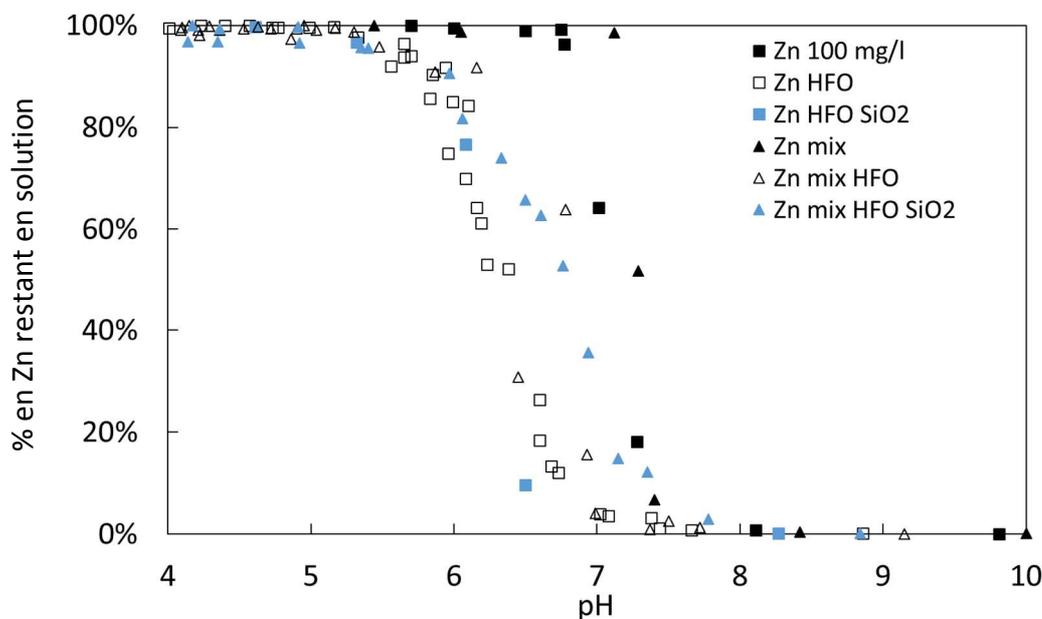


Figure 6.7 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-SiO₂, en mélange ou non avec le plomb (zoom sur la gamme de pH 4-10)

La figure 6.8 compare l'effet de l'ajout de carbonates aux systèmes ferrihydrite-quartz, dans le cas du zinc seul et en mélange. L'effet de l'ajout des carbonates en mélange est moins marqué que dans le cas du zinc seul, la courbe étant déjà décalée vers la droite. La courbe semble cependant présenter un point d'inflexion plus marqué. Des points de mesure supplémentaires seraient cependant nécessaires pour conclure avec certitude. En comparant les deux systèmes comprenant les carbonates (zinc seul et en mélange), peu de différences sont observées.

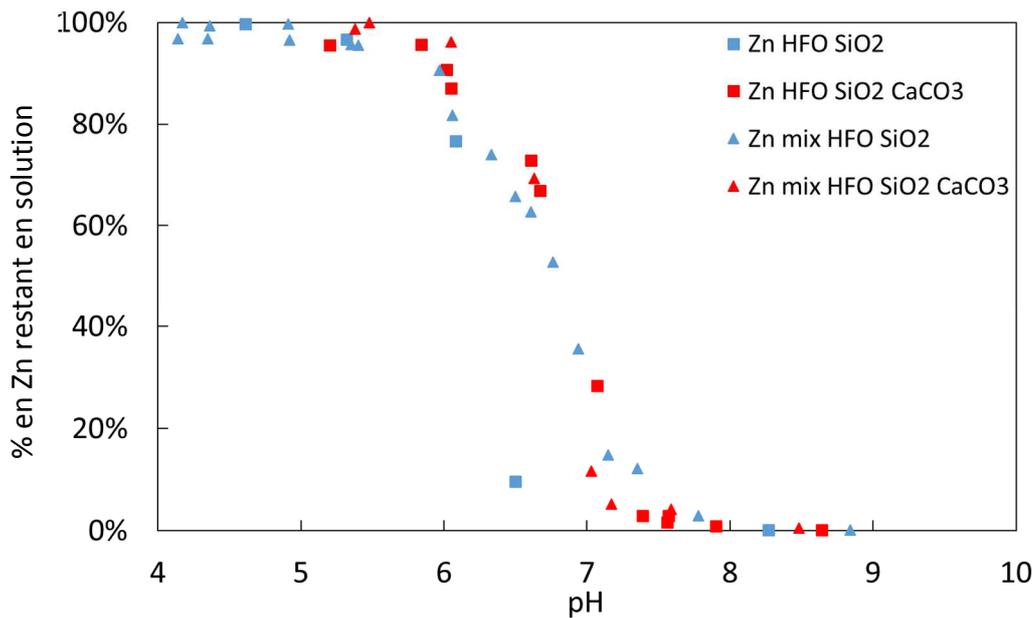


Figure 6.8 : Pourcentage de zinc restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison de l'influence de la calcite suivant que le Zn soit seul ou en mélange (zoom sur la gamme de pH 4-10)

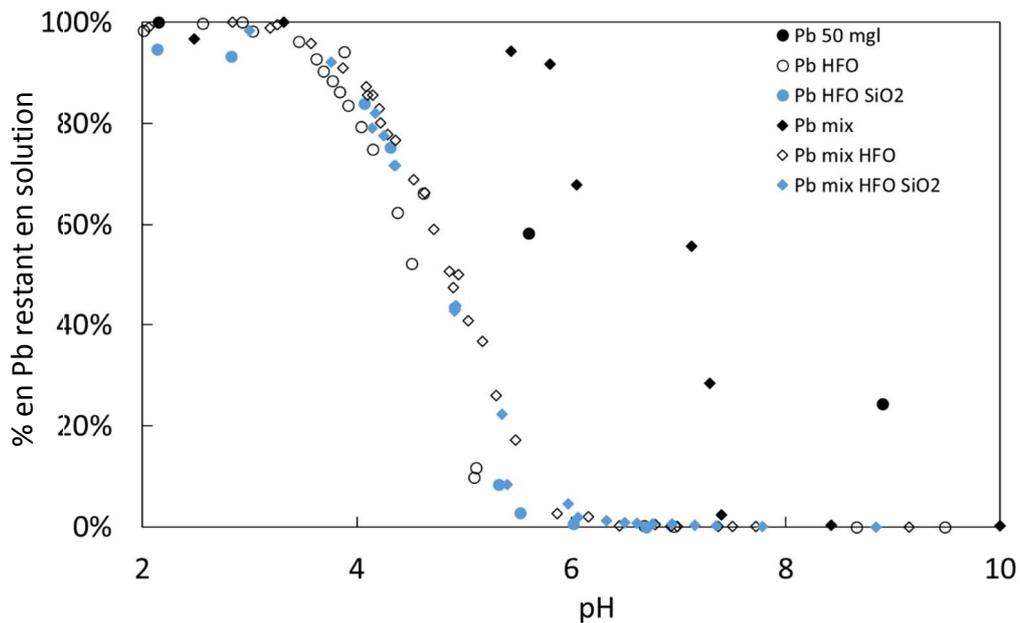


Figure 6.9 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-SiO₂, en mélange ou non avec le zinc (zoom sur la gamme de pH 2-10)

Pour le plomb à pH constant, une légère diminution de la sorption est observée en mélange par rapport au cas où le plomb est le seul ETM en solution. Cela est illustré par les résultats de la figure 6.9. De nouveau, l'ajout

de SiO_2 à la ferrihydrite ne modifie pas les quantités adsorbées. Contrairement aux expériences avec du plomb seul, l'ajout de quartz au système pour les essais en mélange semble diminuer la sorption du plomb autour de $\text{pH}=7$ (voir figure 6.10). Cela est contraire à ce qu'on aurait pu imaginer, à savoir une légère augmentation de la sorption due à la contribution de la surface de SiO_2 .

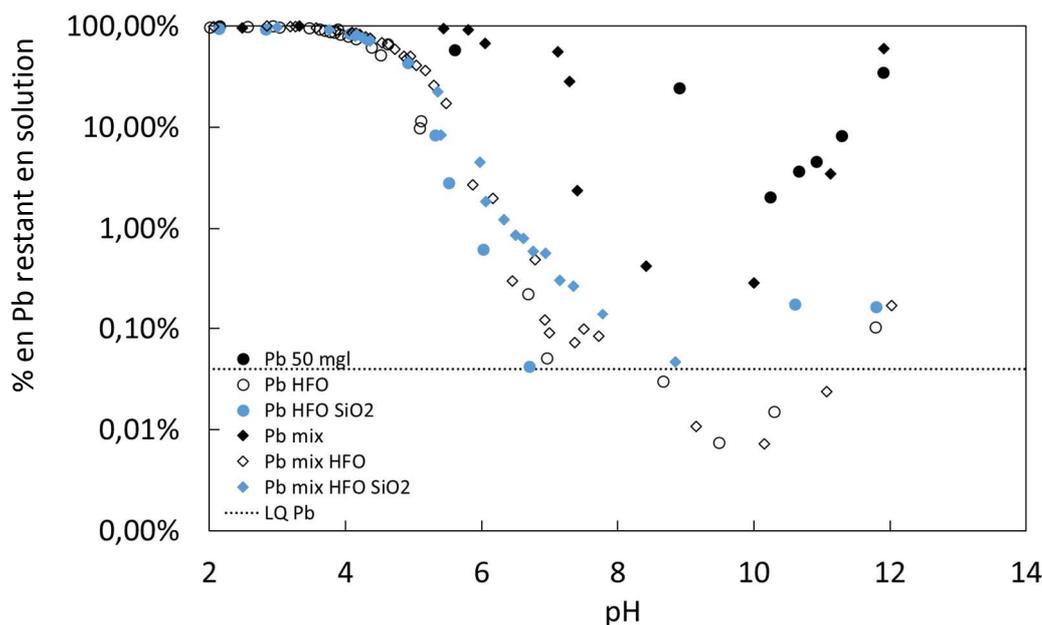


Figure 6.10 : pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison entre les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-SiO₂, en mélange ou non avec le zinc (échelle logarithmique)

L'effet de la calcite en mélange est illustré à la figure 6.11. L'ajout des carbonates lors des expériences avec le mélange d'ETM a peu d'effet sur la sorption du plomb par rapport au système Pb (en mélange) -HFO (dont les résultats sont présentés à la figure 6.10) et s'écarte donc des résultats du système Pb (en mélange) -HFO-SiO₂. La validité de ces derniers doit dès lors peut-être être remise en cause.

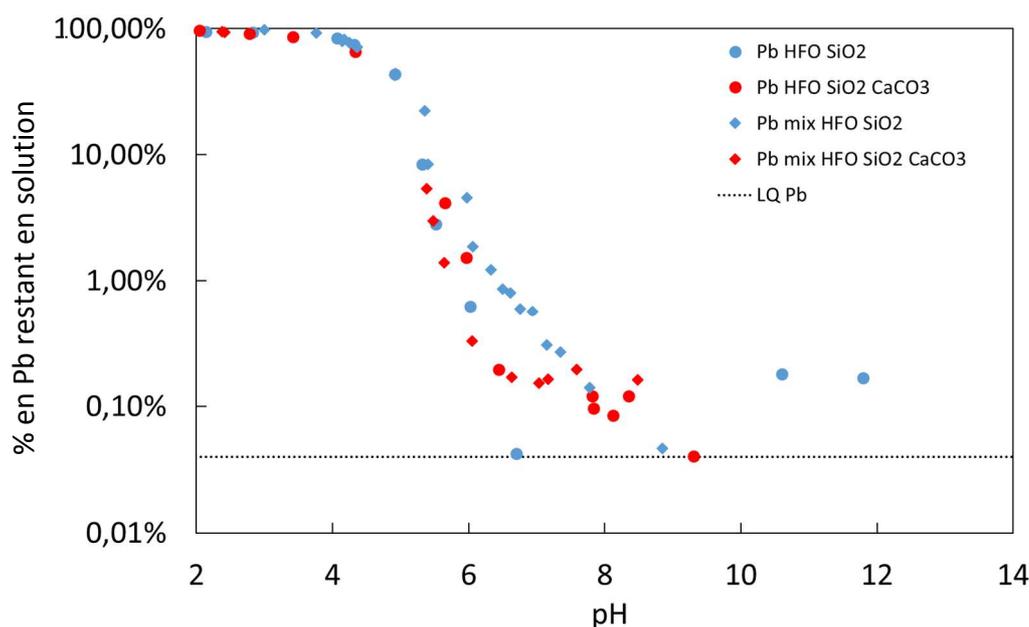


Figure 6.11 : Pourcentage de plomb restant en solution à l'équilibre en fonction du pH ; comparaison de l'influence de la calcite suivant que le plomb soit seul ou en mélange (échelle logarithmique)

6.3.3 Conclusion sur les essais expérimentaux

Les essais menés avaient pour but de mesurer la rétention du plomb et du zinc, seuls ou en mélange, sur différentes phases solides constituant les échantillons de sédiments étudiés dans ce travail. Les concentrations sélectionnées sont en lien avec les concentrations observées dans le sédiment M2834. La principale conclusion est que l'influence du quartz et de l'illite est très limitée, du moins dans la gamme de pH autour du pH neutre. Cela confirme que la sorption des ETM sur le quartz peut être négligée lors de la modélisation. De même, l'utilisation d'un modèle très simple pour la sorption des ETM sur les argiles ne semble pas être problématique dans notre cas.

Le point suivant présente la modélisation de ces essais afin d'évaluer les performances des modèles utilisés.

6.4 Modélisation des essais de sorption du plomb et du zinc

Suite aux essais expérimentaux de rétention du zinc et du plomb, la modélisation des expériences a été réalisée à l'aide des modèles décrits au chapitre 3 et du logiciel PHREEQC. Le but est de comparer les résultats expérimentaux et les résultats simulés pour identifier les éventuelles

discordances et d'adapter le cas échéant le modèle « initial » de rétention des ETM dans les sédiments de dragage.

Le modèle « complet » utilisé pour simuler le relargage des ETM des sédiments a été simplifié afin de tenir compte uniquement des espèces présentes ou susceptibles d'être présentes :

- Le zinc et/ou le plomb en solution ;
- Les nitrates provenant des réactifs utilisés ainsi que les autres cations éventuels (Si, Fe,...) ;
- Les sites de surface de la ferrihydrite ;
- Le CO₂ et l'O₂ de l'atmosphère ;
- Les phases minérales à base de plomb et zinc susceptibles de précipiter suivant la valeur du pH ;
- La calcite et le quartz quand présents dans le système ;
- Les sites d'échange ionique sur l'illite.

La base de données utilisée est identique à celle utilisée au chapitre 5. Le titrage est simulé en ajoutant au système de l'acide nitrique ou de l'hydroxyde de sodium, comme cela est réalisé lors de l'expérience. Un exemple de fichier d'entrée PHREEQC est présenté à l'annexe G.3.

6.4.1 Modélisation de la sorption du zinc et du plomb sur la ferrihydrite, en présence ou non de calcite

Les figures 6.12 et 6.13 présentent les résultats de la modélisation pour les essais impliquant le zinc et le plomb, seuls et en mélange, afin de les comparer avec les résultats expérimentaux.

a. Zinc

La figure 6.12 compare les résultats simulés de la sorption du zinc en présence de ferrihydrite seule ou en présence de ferrihydrite, SiO₂ et CaCO₃, avec les résultats expérimentaux exposés précédemment. Pour rappel, le modèle ne prend pas en compte de la sorption sur SiO₂. Le modèle « initial », comme présenté au chapitre 5, ne représente pas bien les données expérimentales. Dans la gamme de pH 5-7, la sorption est décalée d'environ une unité de pH vers les pH plus élevés. En vue d'améliorer le modèle, un essai d'optimisation du nombre de sites de sorption sur la ferrihydrite a été effectué ainsi qu'une optimisation de la constante de complexation du Zn sur les différents sites de sorption. Les résultats obtenus étant trop éloignés des paramètres initiaux (il fallait tenir compte de 10 fois plus de sites de sorption

que le modèle initial pour représenter correctement la rétention du zinc sur la ferrihydrite), cette voie a été abandonnée.

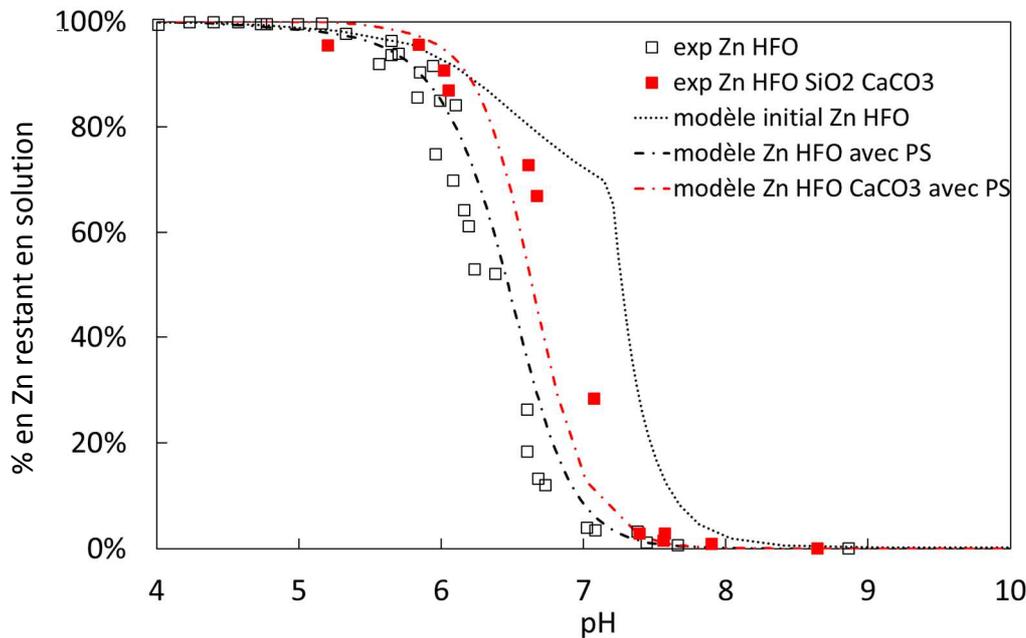


Figure 6.12 : Pourcentage en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-CaCO₃; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés. PS=précipitation de surface

En revanche, la prise en compte du phénomène de précipitation de surface du Zn permet une meilleure simulation de la rétention du Zn. PHREEQC n'incorpore pas directement la précipitation de surface dans ses fonctionnalités. Pour en tenir compte, la précipitation d'une solution solide $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Zn}(\text{OH})_2$ a été implémentée avec les paramètres tirés de Farley *et al.* [60]. La prise en compte de la précipitation de surface a été introduite par Dzombak et Morel [126] dans les cas où la concentration en cation adsorbé est grande par rapport à la concentration de sites de surface (concentration en cations représentant au moins la moitié de la concentration en sites de surface).

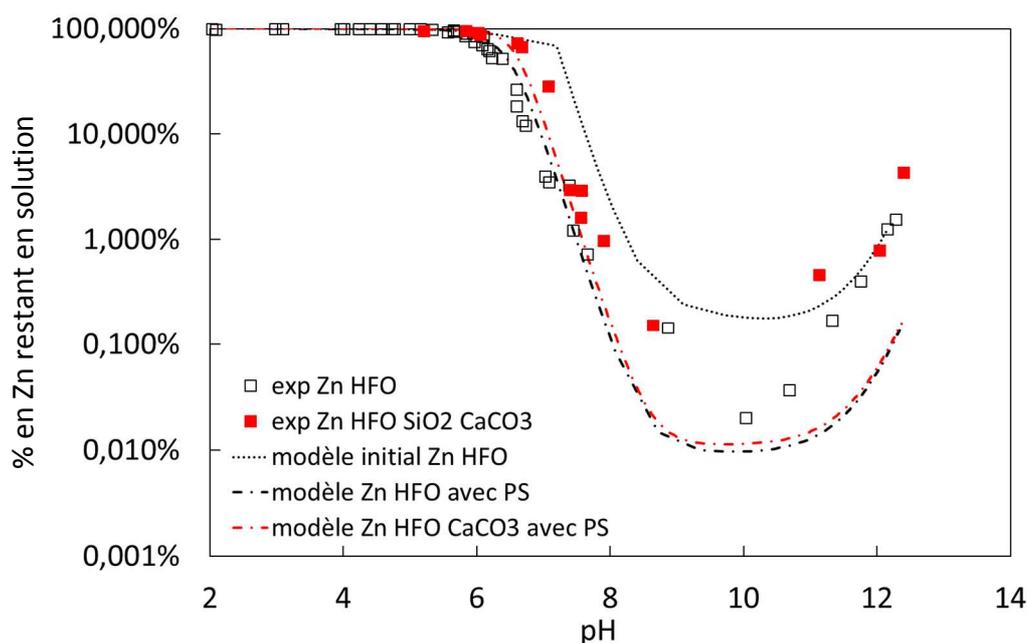


Figure 6.13 : Pourcentage en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-HFO et Zn-HFO-CaCO₃; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique

Le modèle ainsi obtenu représente bien la sorption du Zn pour des pH inférieurs à 8. Au-delà, la rétention du Zn est légèrement sous-estimée. Pour le système contenant des carbonates, le modèle est également adéquat. La rétention du Zn simulée est, comme les points expérimentaux, décalée vers la droite par rapport au système sans les carbonates.

b. Plomb

Les figures 6.14 et 6.15 comparent les résultats expérimentaux et simulés (modèle initial et modèle amélioré) pour la rétention du plomb dans les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-SiO₂-CaCO₃.

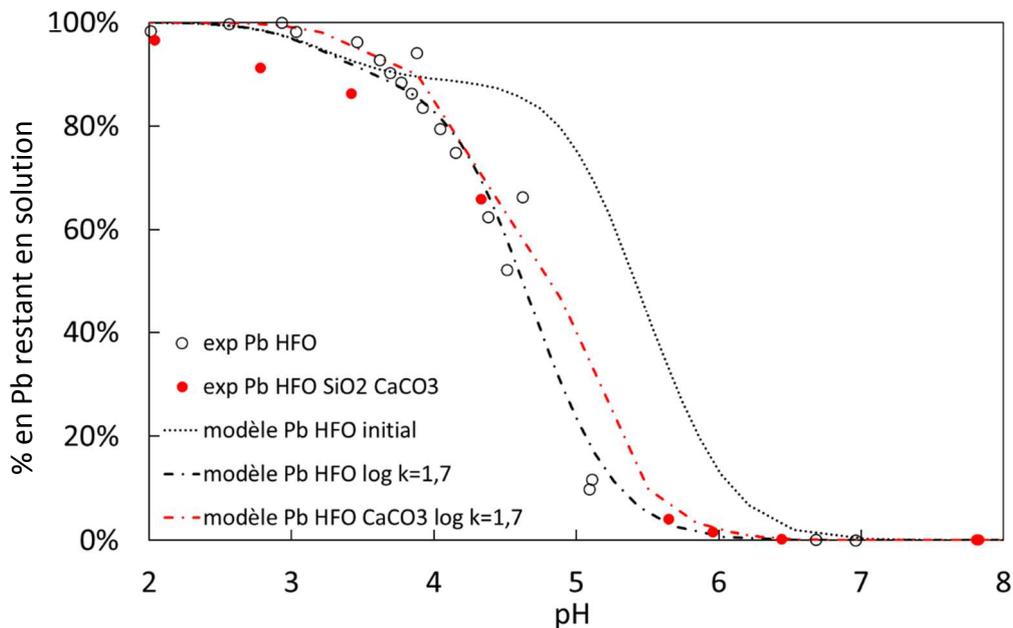
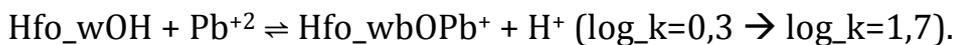


Figure 6.14 : Pourcentage en plomb restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-CaCO₃; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés

Le modèle initial, comme pour le zinc, ne représente pas bien la sorption du plomb, un décalage de la sorption vers les pH plus élevés étant obtenu (ce qui équivaut à une sous-estimation de la sorption à pH constant). Les résultats de simulation sont nettement améliorés en modifiant la constante de complexation du plomb sur les sites faibles de la ferrihydrite, en faisant passer sa valeur de 0,3 à 1,7. Cela est conforme à des études antérieures ayant observé une sous-estimation de la sorption du plomb et ayant mis en doute la valeur de la constante initiale [115]. La valeur de 1,7 a de plus été utilisée pour la modélisation de la sorption du plomb dans des sols [177] et des cendres d'incinération d'ordures ménagères [114].



Les résultats du modèle restent bons en présence de calcite. A pH basique, le nouveau modèle de sorption sur la ferrihydrite surestime plus la sorption que le modèle initial, mais cet effet « disparaît » dans le système comprenant de la calcite (voir figure 6.15).

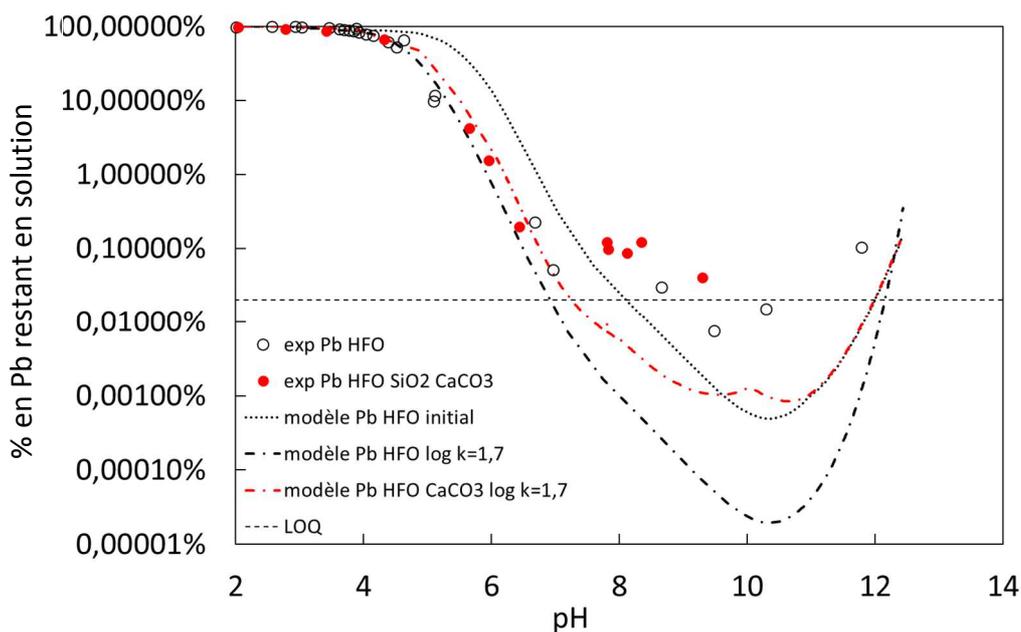


Figure 6.15 : Pourcentage en plomb restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Pb-HFO et Pb-HFO-CaCO₃; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique

c. Zinc et plomb en mélange

Les figures 6.16, 6.17 et 6.18 permettent d'évaluer les résultats de simulation dans les systèmes comprenant du zinc et du plomb en mélange.

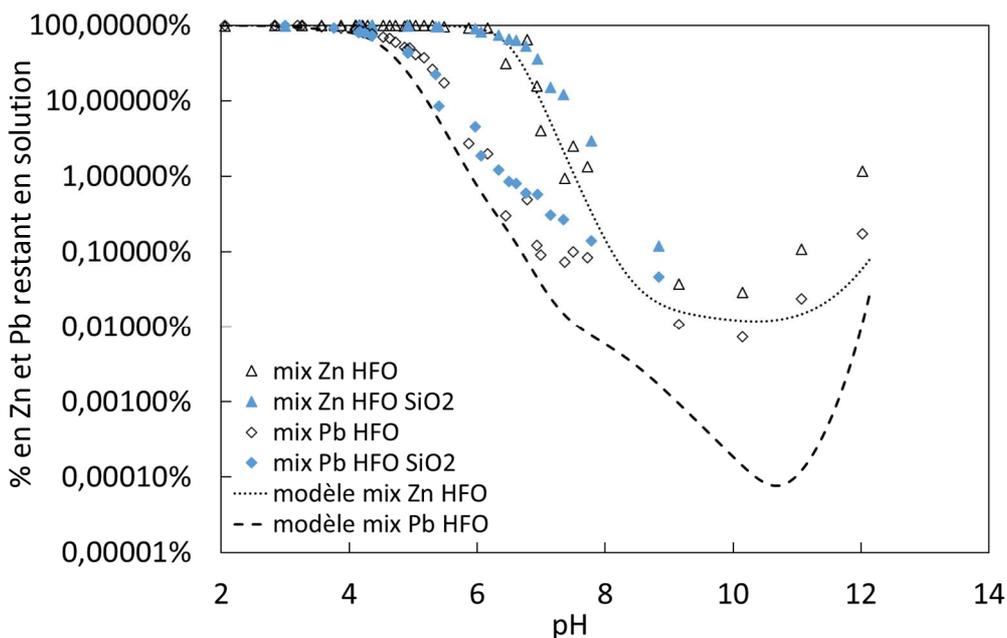


Figure 6.16 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-Pb-HFO et Zn-Pb-HFO-SiO₂; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique

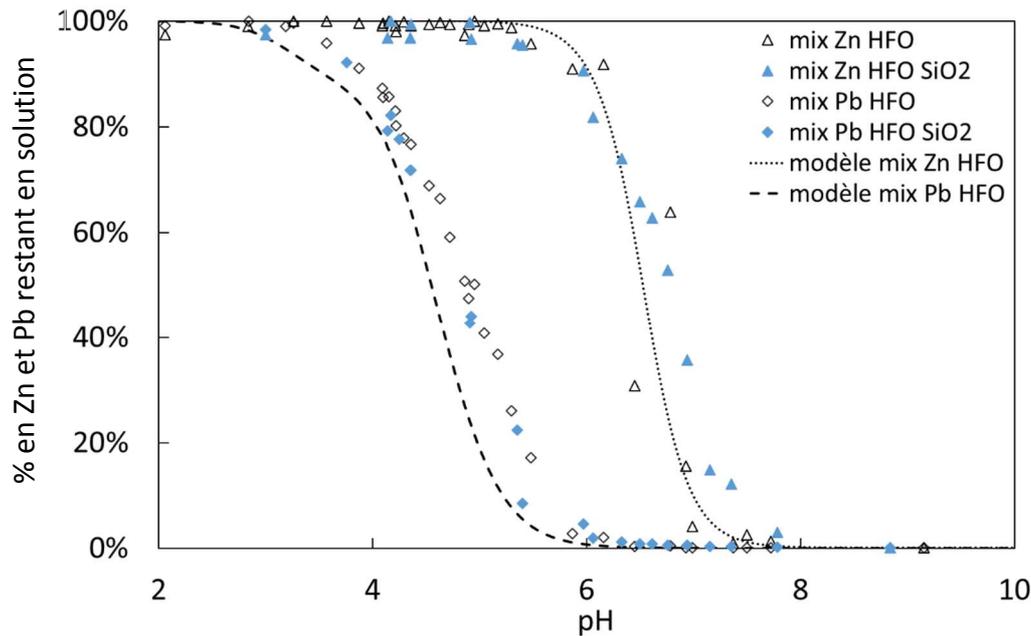


Figure 6.17 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes Zn-Pb-HFO et Zn-Pb-HFO-SiO₂; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés

Le modèle « amélioré », prenant en compte la précipitation de surface et une constante de complexation du plomb sur la ferrihydrite plus élevée, permet de représenter correctement la sorption du zinc et du plomb en mélange dans les différents systèmes étudiés pour les pH inférieurs à 7.

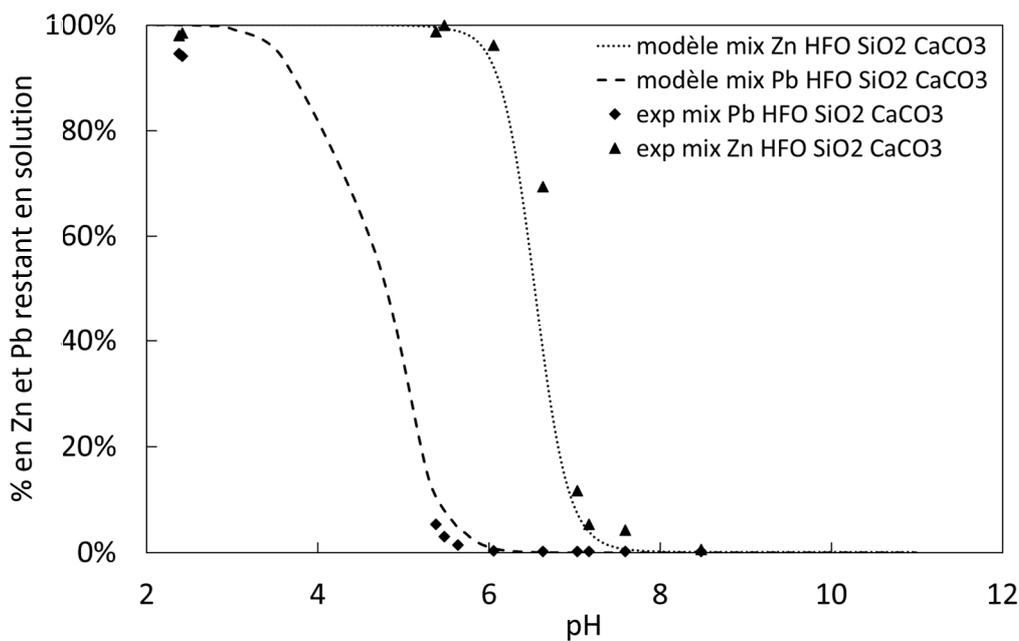


Figure 6.18 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés

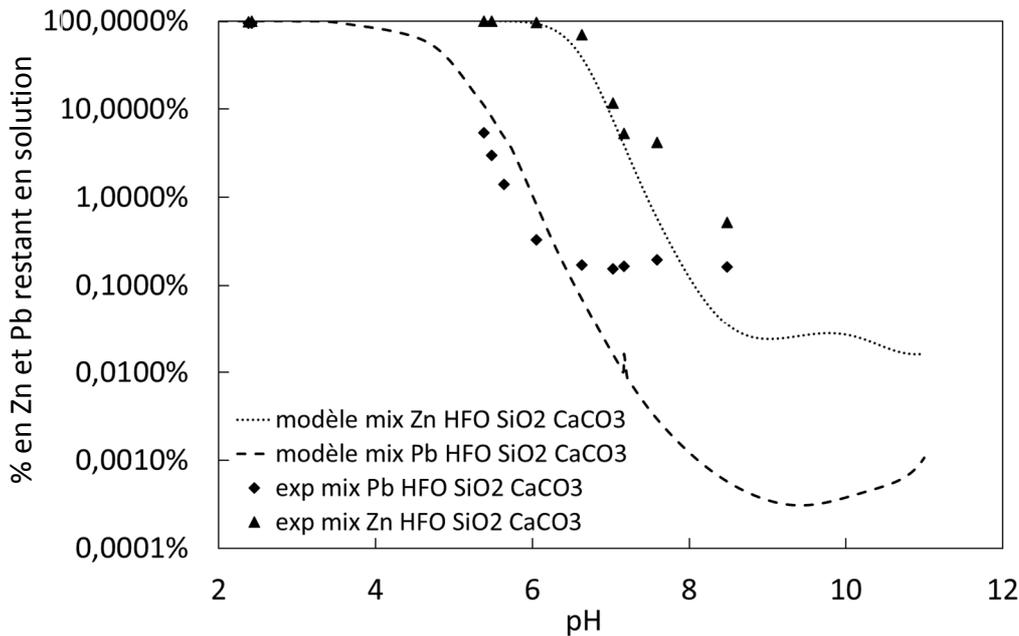


Figure 6.19 : Pourcentage en plomb et en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés, échelle logarithmique

Cependant, comme cela a déjà été observé précédemment, le modèle a tendance à surestimer la sorption pour des pH supérieurs, et notamment autour de pH 8, qui est le pH naturel des sédiments étudiés.

6.4.2 Prise en compte de l'illite dans le modèle

En dernier lieu, le phénomène d'échange ionique a été ajouté au modèle et les résultats comparés avec les résultats expérimentaux dans les systèmes contenant de l'illite. L'ajout de l'argile ne modifie pas les simulations pour le plomb et le zinc (voir figures 6.20 et 6.21), ce qui corrobore les observations précédentes, à savoir que l'ajout de l'échange ionique ne modifie pas le modèle lors de la simulation du comportement des ETM dans les sédiments (voir chapitre 5), et que l'ajout de l'illite dans les essais de sorption ne modifie pas la rétention du plomb et du zinc. Le nombre de sites d'échange sur l'argile a été calculé à partir de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile utilisée. La CEC de l'illite, mesurée par la méthode au chlorure de cobaltihexamine [166], s'élève à $10,7 \text{ cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$, ce qui est une valeur faible au regard des valeurs communément admises de 20 à $40 \text{ cmol}^+ \cdot \text{mkg}^{-1}$ pour l'illite [166].

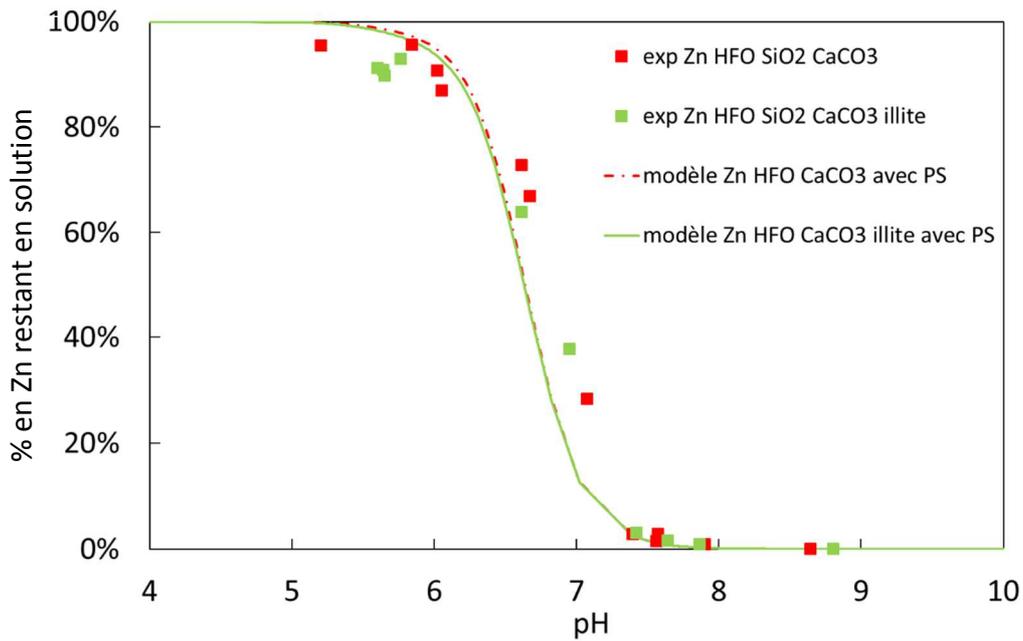


Figure 6.20 : Pourcentage en zinc restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite et de l'illite ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés

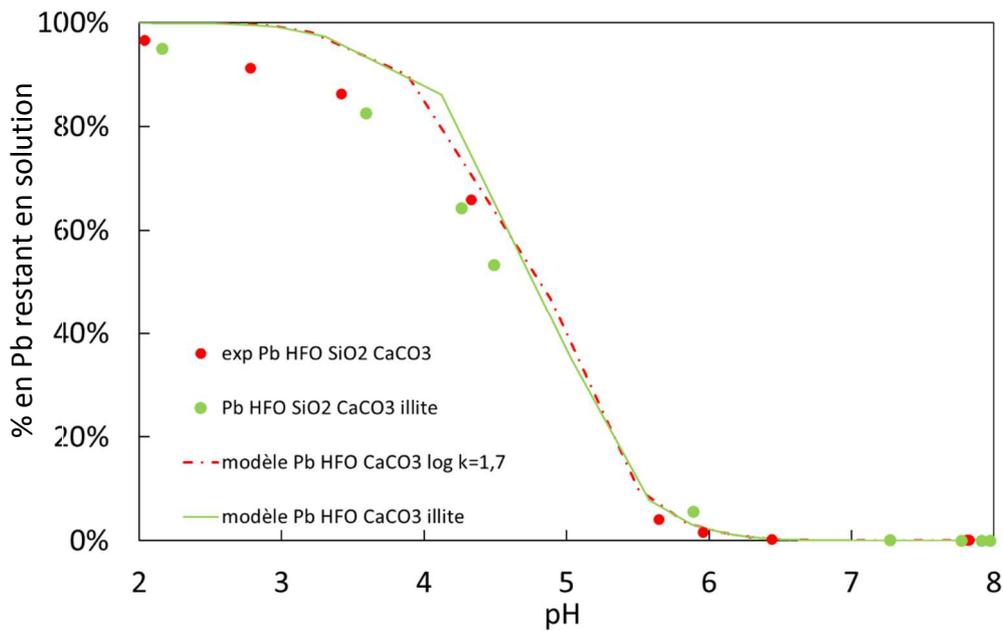


Figure 6.21 : Pourcentage en plomb restant en solution en fonction du pH pour les systèmes contenant de la calcite et de l'illite ; comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés

6.5 Conclusion

Les essais présentés dans ce chapitre ont permis de confirmer la faible influence du quartz et de l'illite dans la rétention du zinc et du plomb pour les pH supérieurs à 4, dans les conditions prévalant lors des essais réalisés. Le fait de les négliger lors de la phase de modélisation n'impacte donc pas significativement les résultats obtenus. La modification du modèle présenté au chapitre 5, en incluant la précipitation de surface du zinc et en modifiant la constante de complexation du plomb sur les sites de sorption faibles de la ferrihydrite, permet de bien représenter la sorption de ces deux éléments en fonction du pH, dans des conditions proches de celles prévalant dans les sédiments étudiés (notamment en termes de force ionique induite par la dissolution de la calcite). Ces deux modifications avaient déjà été proposées dans la littérature dans le cadre de la modélisation de cendres d'incinération d'ordures ménagères [114], [195], et donc ne remettent pas en cause le fait d'utiliser des paramètres « génériques » pour modéliser le comportement des ETM dans les sédiments de dragage.

Le relargage du zinc et du plomb des échantillons de sédiments étudiés a été simulé à nouveau en tenant compte de ces modifications, les résultats sont présentés à la figure 6.22. Pour des valeurs de pH inférieures à 8, la simulation du relargage du zinc est peu impactée par l'ajout du modèle de précipitation de surface. En ce qui concerne le relargage du plomb, la modification de la constante de complexation sur la ferrihydrite améliore nettement les résultats simulés, notamment autour du pH neutre. La simulation de la répartition de ces deux éléments en phase solide (présentée pour le modèle initial aux figures 5.8 à 5.17) est également impactée par les modifications effectuées. La nouvelle répartition est présentée à la figure 6.23. Pour les autres éléments, la répartition en phase solide et liquide ne change pas ou très peu. L'amélioration visuelle des résultats simulés se traduit dans les valeurs de RMSE (voir point 5.2.4) calculées avant et après modification.

Tableau 6.5: Valeurs du $RMSE_{\log}$ pour le Zn et le Pb, pour les échantillons M2834, M4837 et M5106, dans la gamme de pH 2-12. Les valeurs en gras entre parenthèses sont celles calculées dans l'intervalle de pH 5-9.

	M2834	M4837	M5106
Zn modèle initial	0,45 (0,48)	0,56 (0,47)	0,66 (0,66)
Zn modèle « amélioré »	0,34 (0,42)	0,66 (0,47)	0,51 (0,55)
Pb modèle initial	1,00 (1,27)	1,23 (1,35)	1,08 (1,26)
Pb modèle « amélioré »	0,87 (1,10)	1,02 (0,84)	0,72 (0,66)

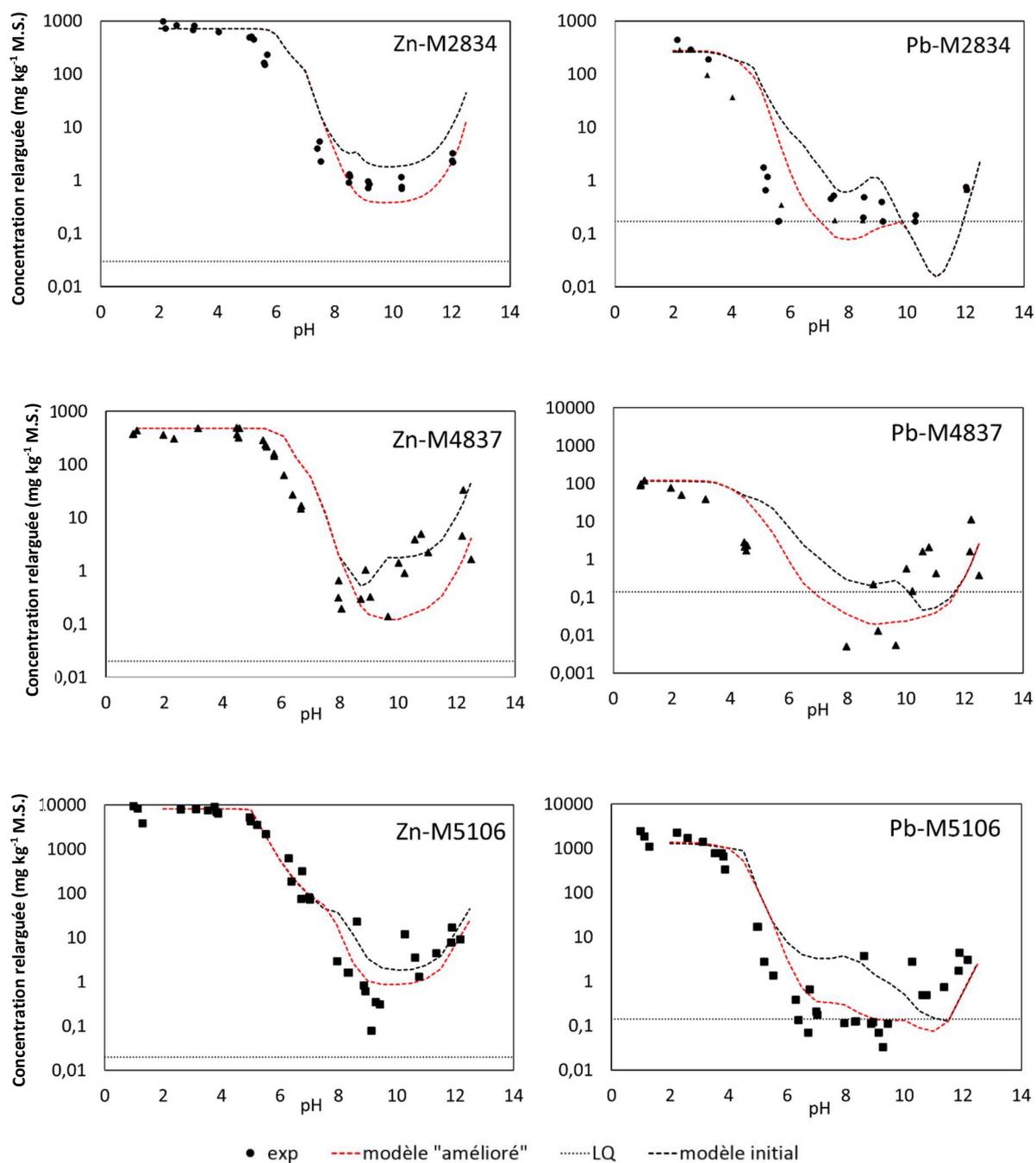


Figure 6.22: Concentration relarguée de Zn et de Pb des trois sédiments étudiés en fonction du pH, comparaison des résultats simulés (modèle initial et modèle amélioré) et des concentrations expérimentales

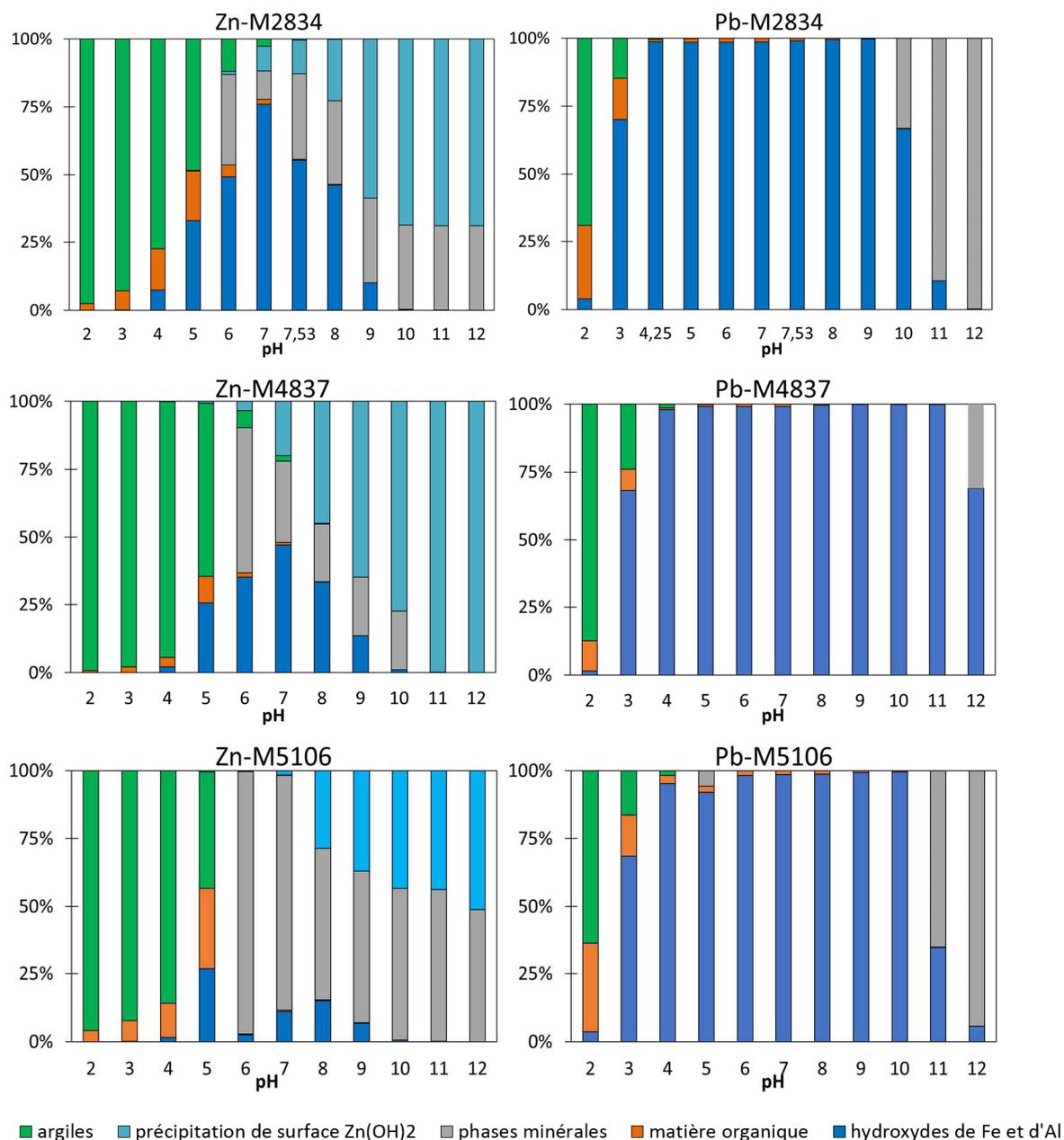


Figure 6.23: Répartition en phase solide du Pb et du Zn pour le modèle modifié

Chapitre 7 **Utilisation du modèle en tant qu'outil d'évaluation de stratégie de traitement des sédiments pollués**

7.1 Introduction

Comme l'ont montré les résultats présentés aux chapitre 5 et 6 de ce travail, les concentrations relarguées en ETM simulées et mesurées peuvent être dans certains cas différentes d'un ordre de grandeur, bien que leur évolution en fonction du pH soient similaires. Prédire les quantités d'ETM relargués et, notamment, les comparer à des valeurs absolues (par exemples des valeurs seuils légales) est donc hasardeux. Cependant, l'utilisation du modèle permettrait de dégager des tendances au niveau du relargage et d'identifier les phénomènes importants lors de l'exposition des sédiments à certaines conditions.

Comme mis en évidence au chapitre 1, il existe différents types de traitements pour remédier à la pollution métallique des sédiments de dragage, comportant chacun des avantages et des inconvénients tant au niveau technique qu'au niveau des coûts. L'utilisation d'un modèle permettant d'évaluer le relargage des ETM dans la procédure de choix d'un traitement pourrait permettre de diminuer le nombre d'essais de mise au point du traitement lui-même en fournissant des informations au niveau du comportement des ETM à l'issue du traitement (diminution ou au contraire augmentation du relargage). Différents types de traitements pourraient être testés rapidement et ceux évalués comme les plus prometteurs par le modèle pourraient alors être testés expérimentalement. La modélisation permet également de comprendre les phénomènes mis en jeu lors des différents scénarios de traitement.

Ce chapitre utilise le modèle mis au point dans le cadre de ce travail afin d'évaluer l'efficacité de trois types de traitements préconisés dans la

littérature pour traiter les sédiments de dragage contaminés. Il s'agit du modèle « amélioré », avec les modifications apportées au chapitre 6. Mais avant tout le modèle est utilisé pour simuler les concentrations relarguées lors du test de lixiviation à l'eau déminéralisée en cascade préconisé par la législation wallonne et réalisé sur les trois échantillons étudiés (voir point 2.2.5 et 4.2). La simulation de ce test sera utilisée pour évaluer l'efficacité des différents traitements.

7.2 Simulation du test de lixiviation batch en cascade

Le test présenté au paragraphe 2.2.5 est simulé pour les trois échantillons étudiés à l'aide du modèle mis au point dans le cadre de ce travail. Pour rappel, à l'issue de ce test, les quantités d'ETM relarguées lors de chaque étape sont mesurées, le cumul est comparé aux valeurs reprises dans la législation (AGW du 30.11.1995), et les sédiments sont classés A ou B, ce qui à l'heure actuelle conditionne la possibilité de les valoriser ou non.

Un point essentiel est apparu lors de ces simulations : soit le pH est calculé lors de la simulation de l'équilibre (et donc la solution est considérée en équilibre avec le CO₂ présent dans la phase gazeuse en contact avec la solution), soit le pH est fixé aux valeurs expérimentales en adaptant la quantité de CO₂ dissous en phase liquide. Cette question se pose essentiellement du fait de la quantité très importante de carbonates dans les échantillons, pouvant causer une sursaturation en CO₂ de la solution à la fin de l'essai de lixiviation. Le fait de fixer le pH permet de comparer le relargage des ETM dans des conditions de pH équivalentes, et donc d'étudier des choses comparables. En effet, le relargage des ETM étant très sensible au pH, le fait de comparer le relargage simulé et mesuré à des pH différents n'a pas beaucoup de sens. Les valeurs de pH mesurées lors du test de lixiviation en cascade sont reprises au tableau 7.1, ainsi que les valeurs de pH obtenues si on considère que l'équilibre avec la phase gazeuse est réalisé.

Tableau 7.1 : Valeurs de pH obtenues par simulation et expérimentales

	pH calculés par le modèle			pH expérimentaux		
	Step 1	Step 2	Step 3	Step 1	Step 2	Step 3
M2834	7,9	8,3	8,7	7,6	7,8	8
M4837	8,4	9,0	9,2	8,1	8,6	8,9
M5106	7,9	8,0	8,1	8,2	8,1	8

Suivant les étapes de l'essai, les valeurs de pH calculées sont à de rares exceptions près surestimées. Les écarts les plus importants sont observés pour l'échantillon M2834 avec au maximum 0,54 unités de pH d'écart. Le pH augmente lors des trois étapes du tests de lixiviation, aussi bien expérimentalement qu'au niveau des simulations, pour les sédiments M2834 et M4837. Pour le M5106, le modèle calcule une augmentation de pH, alors qu'une diminution avait été mesurée. Néanmoins, pour cet échantillon, les valeurs mesurées et calculées sont très proches, surtout pour la deuxième et la troisième étape.

Les figures 7.1, 7.2 et 7.3 présentent les concentrations relarguées des sept ETM étudiés pour les trois échantillons pour chaque étape du test, ainsi que les concentrations cumulées. Les résultats expérimentaux sont comparés avec les résultats simulés. La limite légale du relargage spécifiée dans l'AGW du 30 novembre 1995 concernant les boues de dragage est également présentée. Pour l'échantillon M2834, les quantités cumulées simulées sont proches des valeurs expérimentales dans le cas du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome. Pour ces trois derniers éléments, les concentrations mesurées étaient relativement faibles, et pour le cadmium et le cuivre, les tendances mesurées dans le relargage avec la succession des trois lixiviations est bien représentée par le modèle. Pour le plomb le modèle ne prédit un relargage mesurable qu'à la troisième étape du test, contrairement aux expériences, mais la concentrations cumulée relarguée simulée est proche du résultat expérimental. Pour le zinc, le modèle représente bien la diminution du relargage au fur et à mesure des lixiviations mais en surestimant les concentrations à chaque étape, ce qui mène à une quantité de zinc cumulée relarguée près de quatre fois supérieure à la quantité mesurée expérimentalement. Pour le nickel et le cobalt, dont le relargage simulé en fonction du pH était beaucoup plus éloigné des résultats expérimentaux (voir figure 5.6), les résultats simulés de la lixiviation batch correspondent moins bien aux résultats expérimentaux. Excepté pour le cobalt, le modèle surestime les quantités relarguées.

Les résultats de la lixiviation en batch en cascade sont moins bien simulés pour le M4837. Pour le nickel et le chrome, le modèle prédit le dépassement des valeurs seuil pour la lixiviation, alors que ces deux éléments ne sont pas détectés dans les lixiviats lors de l'expérience. Les prédictions pour le zinc et le cuivre sont environ 2,5 fois plus basses que les mesures expérimentales, mais donc du même ordre de grandeur. Pour le cuivre, la tendance dans le relargage au fur et à mesure des lixiviations est bien simulée, par contre le

modèle prédit une diminution du relargage du zinc aux différentes étapes du test, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. Pour le plomb, les prédictions sont plus éloignées des mesures ; les concentrations mesurées cumulées dépassent largement le seuil légal, ce que le modèle ne prédit pas. Enfin, pour le M5106, le modèle surestime le relargage pour tous les ETM. Les prédictions les plus éloignées sont celles pour le nickel et le zinc. Pour le cadmium et le cuivre, le relargage est également surestimé mais les quantités restent bien en-dessous de la valeur seuil légale.

Excepté pour le zinc, le plomb et le cuivre dans l'échantillon M4837, et le cobalt dans l'échantillon M2834, le modèle a tendance à surestimer le relargage cumulé lors du test de lixiviation. Dans une optique de prévision du risque, il vaut mieux bien entendu surestimer le risque que le sous-estimer.

En règle générale, excepté pour le M4837, les tendances dans le relargage lors des trois étapes de la lixiviation sont respectées même si les valeurs simulées sont plusieurs fois supérieures aux valeurs mesurées. Dans la suite de ce chapitre, différents scénarios de traitement des échantillons de sédiments sont simulés et comparés entre eux pour évaluer le(s)quel(s) seraient les plus efficaces, et quels seraient les effets sur les échantillons traités. Contrairement aux simulations réalisées dans ce paragraphe, le pH à l'équilibre ne sera pas fixé aux valeurs expérimentales (car non disponibles pour les échantillons traités vu que les traitements n'ont pas été étudiés expérimentalement), afin de pouvoir comparer les sédiments après et avant traitement. Le pH du sédiment à l'issue du traitement est calculé par le modèle, de même que le pH du sédiment non traité. Le pH étant un des facteurs les plus importants influençant le relargage des ETM, l'influence de la modification de ce dernier se reflètera dans le relargage après traitement. Compte tenu de l'allure des courbes de lixiviation en fonction du pH simulées présentées aux chapitres 5 et 6, l'évolution du relargage du nickel, du chrome et du cobalt ne sera pas discutée ici car la lixiviation de ces éléments était mal représentée par le modèle.

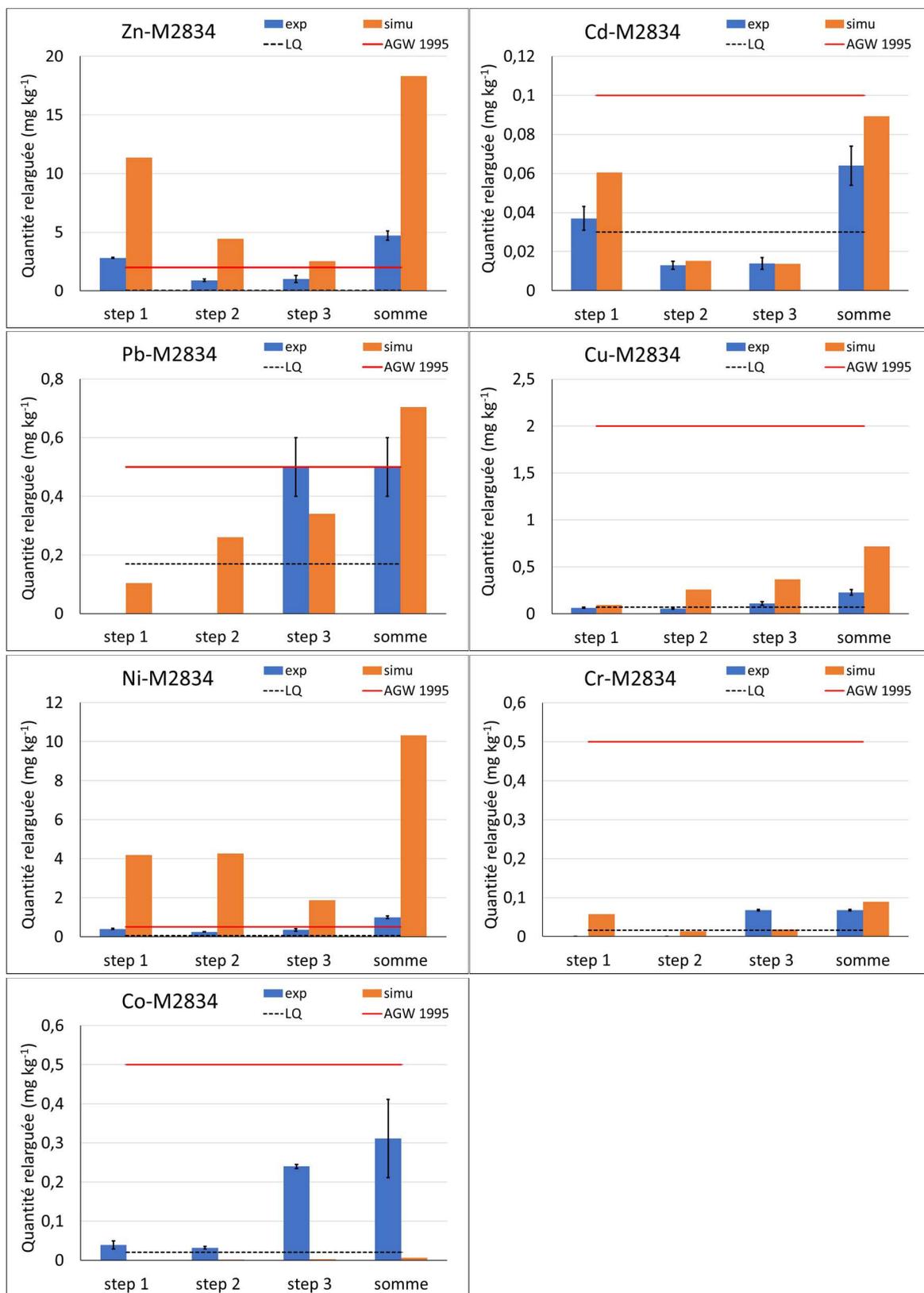


Figure 7.1 : Lixiviation à l'eau déminéralisée (trois lixiviations batch successives) de l'échantillon M2834- comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés pour les trois étapes du test, ainsi que pour les concentrations relarguées cumulées

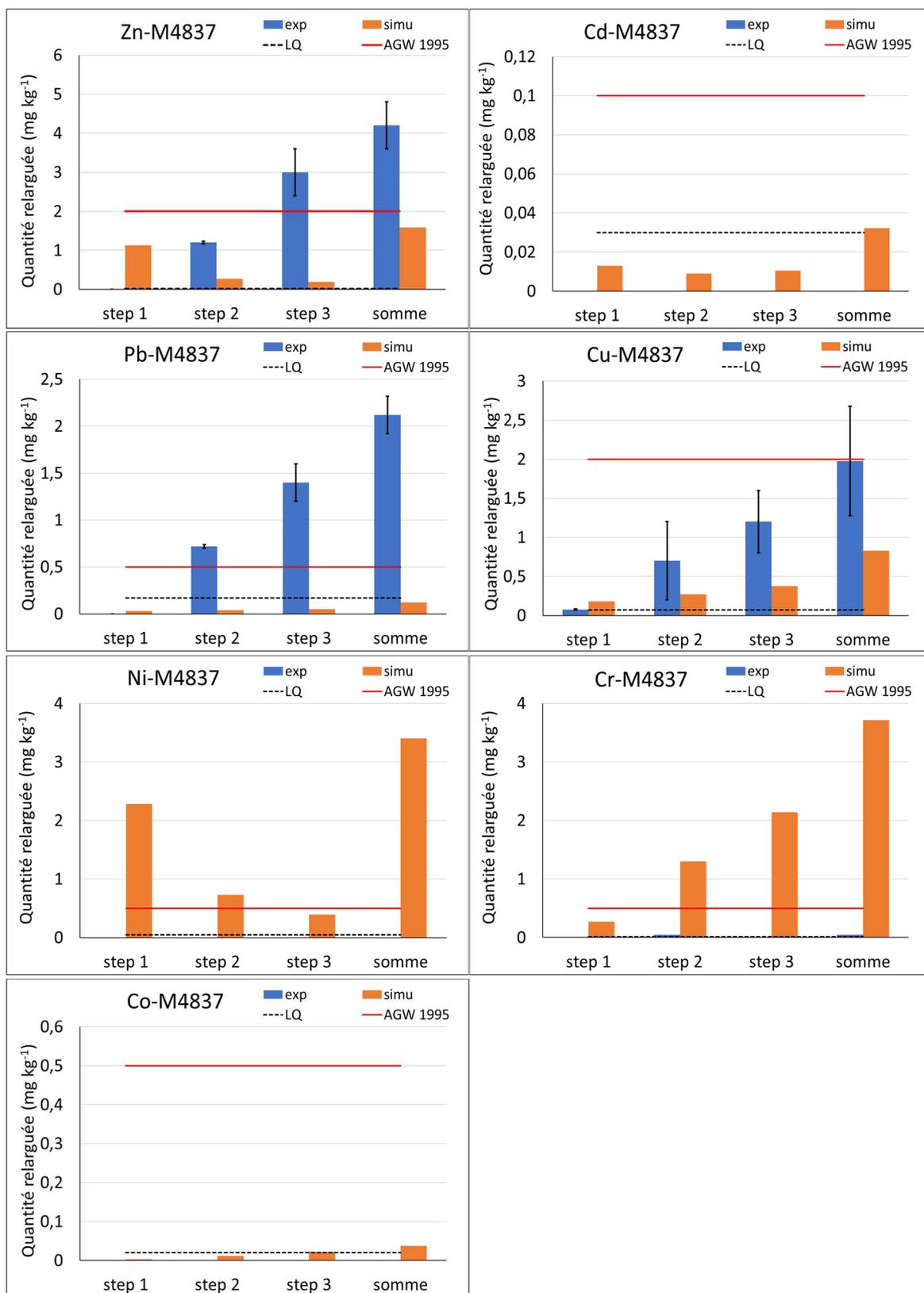


Figure 7.2 : Lixiviation à l'eau déminéralisée (trois lixiviations batch successives) de l'échantillon M4837- comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés pour les trois étapes du test, ainsi que pour les concentrations relarguées cumulées

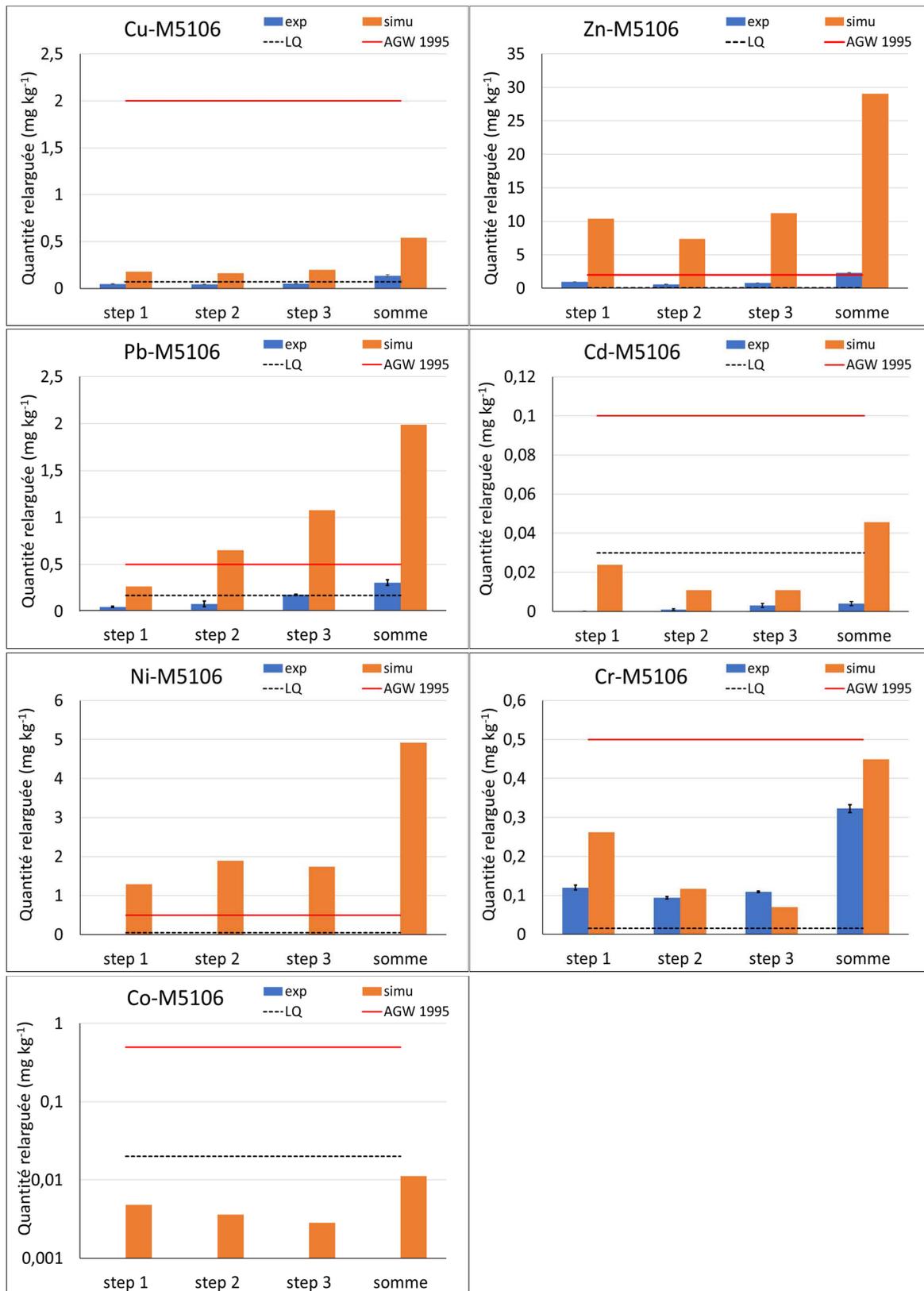
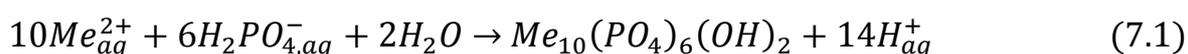


Figure 7.3 : Lixiviation à l'eau déminéralisée (trois lixiviations batch successives) de l'échantillon M5106- comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés pour les trois étapes du test, ainsi que pour les concentrations relarguées cumulées

7.3 Traitement par phosphatation (procédé Novosol®)

Un des traitements rentrant dans la catégorie de la remédiation par stabilisation des ETM dans la matrice des sédiments est le traitement par phosphatation. Le procédé utilisant ce traitement couplé à une étape de calcination a été breveté par la société Solvay [63], [81], [83] et a été initialement mis au point pour traiter différents types de déchets, comme les cendres volantes, les sols contaminés ou les sédiments de dragage.

L'étape de phosphatation implique l'ajout d'acide phosphorique (environ 2 à 3% en masse par rapport à la matière sèche du sédiment) au sédiment pollué. En présence de calcite, cela permet la précipitation de minéraux phosphatés à base de calcium (par exemple de l'hydroxyapatite), avec possibilité de co-précipitation des ETM. Les ETM peuvent également former des minéraux phosphatés suivant la réaction suivante.



La réaction avec l'acide phosphorique est réalisée dans un réacteur tubulaire. Le sédiment est ensuite séché à l'air libre pour permettre une meilleure cristallisation des phosphates. L'étape de calcination est réalisée à une température d'au moins 650°C et a pour but de détruire les polluants organiques. La calcination a aussi pour effet d'augmenter la dureté du matériau traité. Plusieurs études de la littérature présentent la caractérisation de la mobilité des polluants métalliques avant et après l'étape de phosphatation [17], [83], [196]. Les tendances observées dans ces études sont que la phosphatation seule stabilise certains ETM mais pour d'autres aucun changement, voire une augmentation du relargage est observée. La stabilisation s'observe alors essentiellement après l'étape de calcination.

Dans cette étude, seule l'étape de phosphatation a été simulée. La simulation de la calcination aurait besoin d'une étude plus approfondie vu les phénomènes susceptibles de se produire à haute température. Ces phénomènes sont essentiellement la dégradation de la matière organique et le frittage thermique, qui impactent notamment la surface spécifique des sédiments traités [197]. L'étude du comportement des ETM à l'issue de la première étape est cependant pertinente car un des sites de traitement existant en Région Wallonne, géré par la société SEDISOL, ne comporte que l'étape de phosphatation.

Trois situations ont été envisagées au niveau du contact avec l'atmosphère lors des simulations :

- Phosphatation suivie du séchage à l'air libre pour un temps suffisamment long pour permettre l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique (1);
- Phosphatation, sans séchage à l'air (ou très court) (2) ;
- Phosphatation suivie du séchage, le sédiment n'ayant pas le temps de se mettre en équilibre avec l'atmosphère (équilibre partiellement réalisé) (3) ;

La situation (2) est la moins probable compte tenu des spécifications du procédé Novosol® qui spécifie l'étape de séchage/maturation. De toute manière, lors de son stockage ultérieur, le sédiment s'équilibre progressivement avec l'atmosphère.

Deux concentrations d'acide phosphorique ont été testées, 3% et 7%. Afin d'évaluer l'efficacité du traitement, une simulation de trois lixiviations successives à l'eau est réalisée et le cumul des concentrations en ETM relarguées est comparé avec celles issues de la simulation sur le sédiment non traité.

Par rapport au modèle du sédiment non traité, des phases minérales phosphatées, présentes dans la base de données Minteq.dat, ont été prises en compte dans les simulations. La liste de ces phases est reprise dans le tableau 7.2.

Tableau 7.2: Liste des phases minérales supplémentaires prises en compte pour la simulation du traitement par phosphatation

Nom	Formule
Pyromorphite	$Cd_3(PO_4)_2$
	$Pb_5(PO_4)_3Cl$
	$CoHPO_4$
	$Cu_3(PO_4)_2$
	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$
	$PbAl_3PO_4SO_4(OH)_6$
Hydroxypyromorphite	$Pb_5(PO_4)_3OH$
Hydroxyapatite	$Ca_5(PO_4)_3OH$
Plumbogummite	$Mn_3(PO_4)_2$
	$MnHPO_4(C)$
	$Ni_3(PO_4)_2$
	$Pb_3(PO_4)_2$
	$PbHPO_4$
	$PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$
Strengite	$FePO_4 \cdot 2H_2O$
Tsumebite	$Pb_2CuPO_4(OH)_3 \cdot 3H_2O$
Vivianite	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

La figure 7.4 reprend les concentrations relarguées cumulées lors du test de lixiviation à l'eau pour le zinc, le plomb, le cadmium et le cuivre, des sédiments traités par phosphatation et du sédiment non traité (« brut »). Les différentes situations présentées ci-dessus sont comparées.

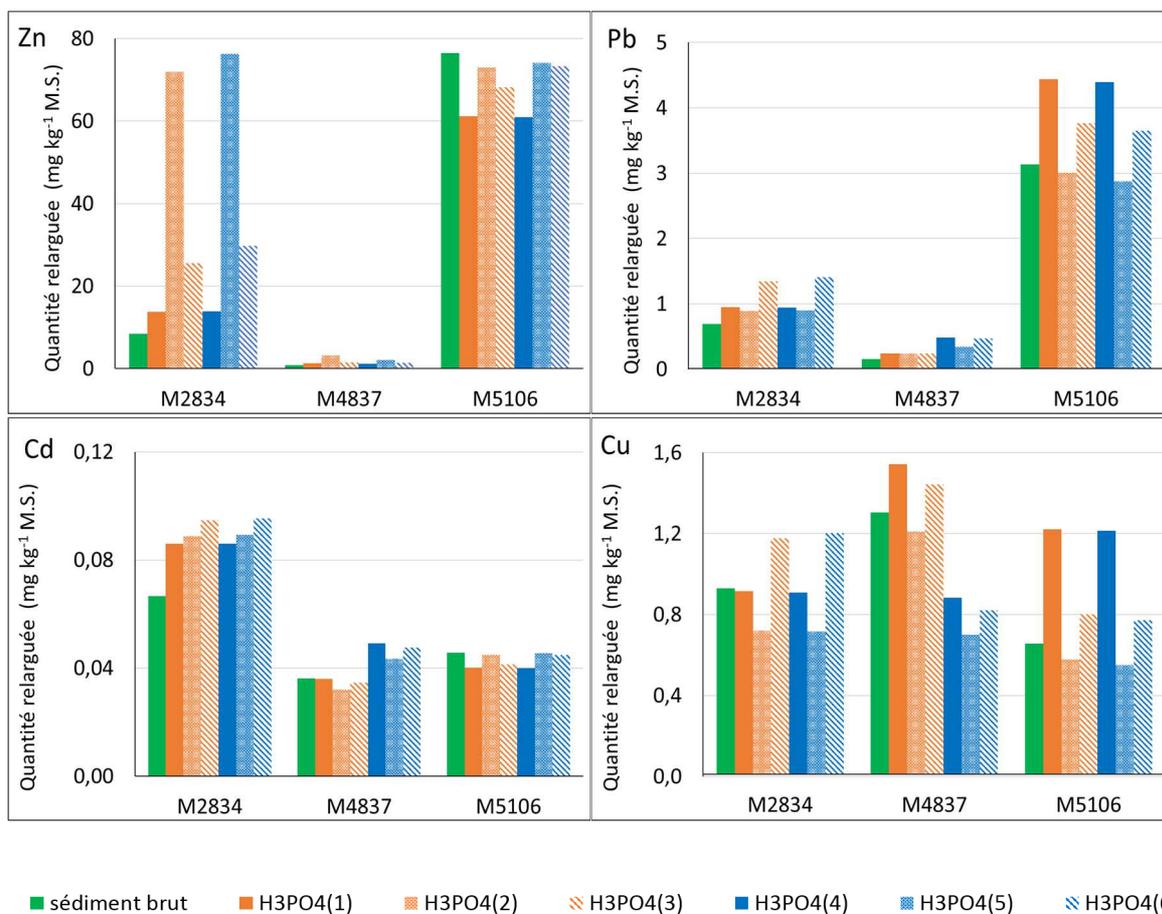


Figure 7.4 : Comparaison des concentrations cumulées relarguées simulées des sédiments phosphatés et des sédiments non traités. Numéros (1), (2), (3) correspondent à 3% en acide phosphorique et aux trois situations de contact avec l'air dans l'ordre présenté ci-dessus ; (4), (5), (6) idem mais avec 7% d'acide.

D'après le modèle, la phosphatation avec 3% ou 7% en masse d'acide phosphorique ne semble pas très efficace pour la stabilisation des ETM dans les échantillons de sédiments étudiés. Dans le M2834, le relargage du zinc augmente, ainsi que celui du plomb et du cadmium. Celui du cuivre reste identique si le sédiment est laissé à l'air jusqu'à équilibre avec le CO₂ atmosphérique, et diminue légèrement si la lixiviation est conduite directement après la réaction de phosphatation. Pour le M4837, seul le relargage du cuivre est diminué par la réaction avec 7% d'acide phosphorique. Dans le M5106, la phosphatation diminue la lixiviation du zinc et très légèrement celle du cadmium. Une explication à ces résultats peut être tirée des résultats détaillés des simulations. Lors de la réaction de phosphatation des trois échantillons, la calcite et les autres phases minérales solubles se dissolvent ; le pH est alors aux alentours de 6. D'autres phases comme Ca₅(PO₄)₃OH ou PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅.H₂O précipitent. Cependant, l'équilibre

avec le CO₂ atmosphérique fait remonter le pH entre 7 et 8 (en fonction du degré de carbonatation). Lors des lixiviations, le pH à l'équilibre est également proche de 8. Dans les conditions des simulations, la seule phase phosphatée stable était l'hydroxyapatite. La plumbogummite (PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅.H₂O) formée se dissout lors des lixiviations, et aucune autre phase à base d'ETM ne s'était formée lors de la phosphatation. Les variations dans le relargage simulé sont donc causées principalement par les variations de pH induites par la phosphatation par rapport au sédiment brut. Les valeurs de pH simulées pour les différents échantillons et les différentes étapes du test sont reprises à l'annexe H.

Cependant, ces conclusions ne sont pas tout en fait en phase avec celles reprises dans les études citées plus haut. Une augmentation à 10% de la quantité d'acide phosphorique utilisée a été simulée afin de vérifier l'influence de ce paramètre.

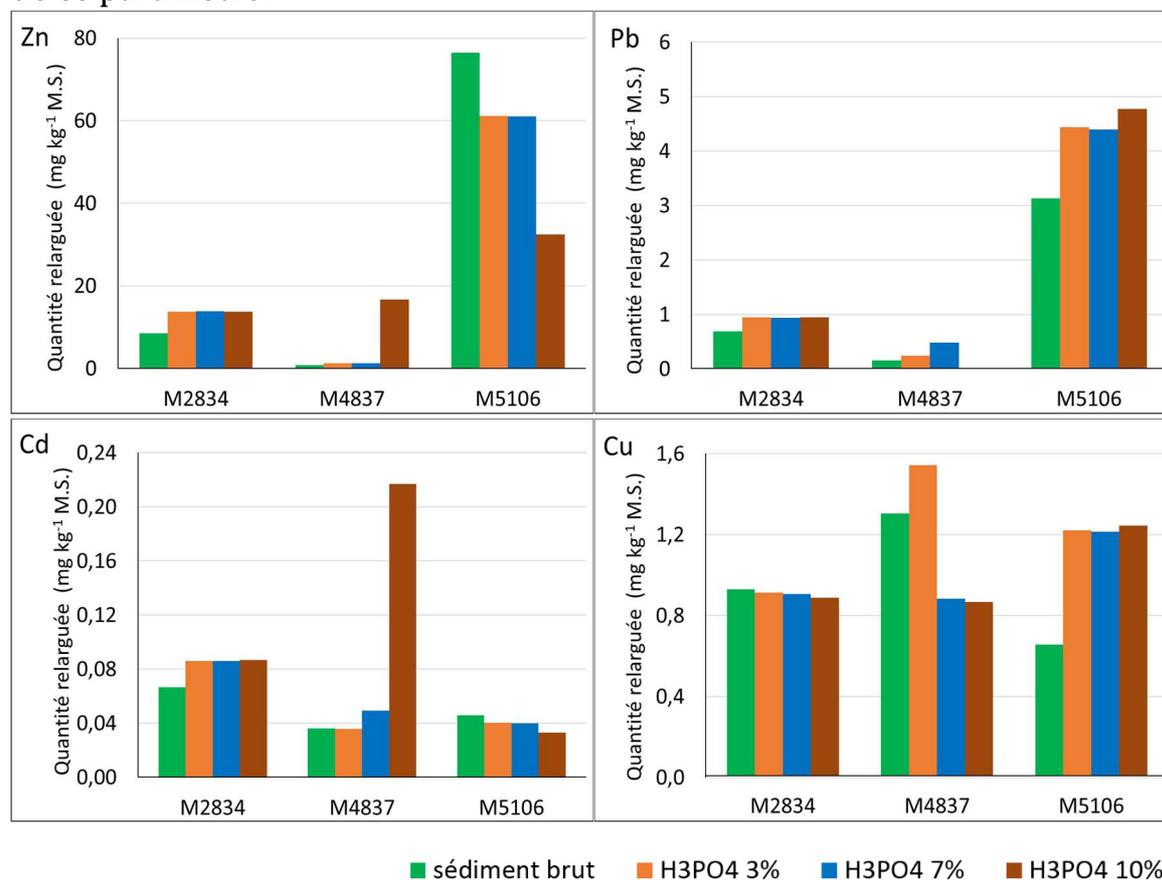


Figure 7.5 : Influence du % en acide phosphorique sur le relargage des ETM dans les trois échantillons de sédiment (après mise à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique)

Il en ressort qu'à cette concentration, comme le montre la figure 7.5, certains ETM sont beaucoup mieux stabilisés (le relargage du zinc dans le M5106 diminue de 57%, celui du plomb dans le M4837 de 95%), mais dans d'autres

cas le relargage est augmenté. Cela s'explique par la précipitation de phases supplémentaires par rapport aux cas avec une plus faible concentration en acide (par exemple pour le M4837, le phosphate de plomb formé en plus grande quantité est stable dans les conditions chimiques prévalant lors des lixiviations). Cependant, dans d'autres cas, l'influence de l'acide phosphorique sur le pH lors des lixiviations fait que la lixiviation augmente. Pour le M2834, la très importante quantité de calcite de l'échantillon initial fait que même à 15% en acide, la calcite n'est pas entièrement dissoute. Tout le phosphate disponible forme du phosphate de calcium, et le relargage des ETM n'est pas modifié.

On le voit, l'utilisation du modèle peut aider à déterminer les meilleures conditions à utiliser lors d'un traitement. Ici, la concentration en acide pourrait être optimisée suivant les types de sédiments et les polluants présents.

De plus, les résultats fournis par le modèle devraient être vérifiés expérimentalement. En effet, la co-précipitation des ETM avec l'hydroxyapatite n'a pas été prise en compte dans le modèle. D'autre part, d'autres bases de données (par exemple la base de données Thermoddem [198]) contenant des minéraux phosphatés supplémentaires pourraient être utilisées afin de s'assurer de ne pas omettre la précipitation de certaines phases pures ou de solutions solides.

Notons que les résultats présentés ici ne remettent pas en cause l'efficacité du traitement incluant la calcination, vu que celle-ci modifie grandement la structure et les propriétés du sédiment, et donc la lixiviation de certains ETM comme montré dans la littérature [83].

7.4 Traitement par ajout de chaux

Plusieurs situations peuvent mener à un ajout de chaux vive (CaO) dans un sédiment que l'on veut traiter ou valoriser. Dans les procédés de solidification/stabilisation et le recyclage des sédiments pollués en techniques routière, par exemple, la chaux est ajoutée (en complément ou non d'autres composés comme les cendres volantes, les pouzzolanes,...) dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du sédiment [74], [199], [200]. L'ajout de chaux peut aussi avoir simplement pour but de déshydrater le sédiment [19], par le dégagement de chaleur et la réaction de la chaux vive avec l'eau pour former de l'hydroxyde de calcium (portlandite) par la réaction exothermique suivante :



De par l'augmentation du pH induite par l'ajout de la chaux (après ajout d'un pourcentage suffisant de chaux le pH du matériau se stabilise autour de 12,5) et les modifications structurales, les ETM présents dans le matériau initial peuvent également être stabilisés dans la matrice. La chaux réagit également avec les argiles présentes pour former des silicates de calcium hydratés ou des aluminates de calcium hydratés (par exemple l'ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$).

Dans le but de vérifier l'influence de l'ajout de chaux sur le relargage des ETM des sédiments étudiés lors du test de lixiviation en batch préconisé par l'AGW du 30/11/1995, diverses simulations ont été réalisées à l'aide du modèle développé dans le cadre de ce travail.

L'influence de deux concentrations en chaux étudiées dans la littérature, 3% et 10%, a été simulée [201], [202]. L'influence de la carbonatation de la matrice a également été évaluée. En effet, au contact du CO_2 atmosphérique, la portlandite se carbonate pour former de la calcite et le pH est abaissé.



La vitesse de ce phénomène dépend de la diffusion du dioxyde de carbone dans les pores du matériau et de sa dissolution dans l'eau interstitielle, qui dépendent du taux d'humidité du matériau [203].

Concrètement, lors de la simulation, l'assemblage minéralogique initial du sédiment est simulé au pH naturel du sédiment, ainsi que la composition des sites de surfaces des différentes phases adsorbantes (voir paragraphe 5.1) en tenant compte de la teneur en eau du sédiment (qui détermine le volume d'eau pris en compte dans cette étape de la simulation). Un certain nombre de moles de CaO (correspondant à 3% ou 10% en poids de CaO) est ensuite ajouté à l'assemblage initial, et l'équilibre recalculé. A l'issue de cette étape le pH est fortement basique, et de la portlandite, ainsi que divers hydroxydes contenant des ETM, sont présents dans le sédiment. La matrice est ensuite mise en équilibre ou pas avec du CO_2 (jusqu'à équilibre avec la pression partielle de CO_2 de l'atmosphère ou une quantité plus faible pour simuler la carbonatation partielle) et l'équilibre recalculé. La simulation de trois étapes de lixiviation en batch avec un rapport liquide sur solide de 10 est ensuite réalisée.

La figure 7.6 présente les concentrations cumulées relarguées pour les trois échantillons de sédiments avec ajout de chaux, et les compare avec le relargage des sédiments bruts. Certains résultats pour le système « chaux non

carbonatée » n'ont pas pu être obtenus suite à des problèmes de convergence du modèle et ne sont donc pas présentés ici.

La principale différence observée de ces différents traitements est le pH des lixiviats lors des trois étapes du test. Lorsque le sédiment n'est pas carbonaté après l'ajout de la chaux les lixiviats sont fortement basiques (ordre de grandeur du pH : 11-12), ce qui pour les 4 ETM (Zn, Cd, Pb, Cu) mène à une augmentation du relargage. Ce phénomène est cohérent avec les observations réalisées lors du test de lixiviation en fonction du pH dont les résultats ont été présentés aux chapitres 4 et 5. Si le sédiment est entièrement carbonaté après l'ajout de chaux, le pH du sédiment a tendance à retourner à son pH initial et peu de différences sont observées avec la situation initiale, principalement car les sédiments étudiés dans le cadre de ce travail contiennent à l'origine de grandes quantités de carbonates. Si la carbonatation n'est pas complète, le pH des lixiviats sera un peu plus élevé (aux alentours de 9). Le stade de la carbonatation, gouvernant les phases minérales restant dans le sédiment (hydroxydes, ...) définira les pH obtenus. Certains ETM seront stabilisés par cette hausse de pH, mais pas tous.

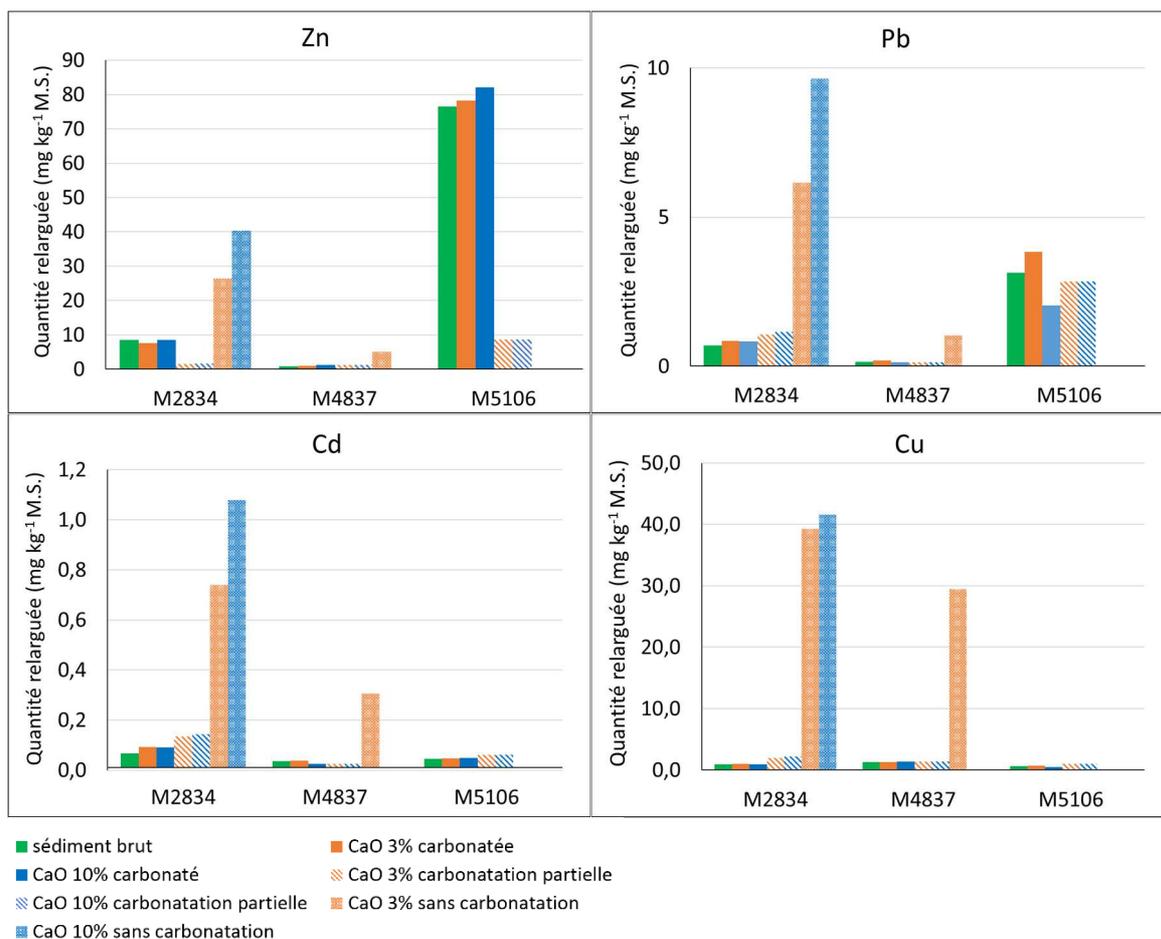


Figure 7.6: Quantités de Zn, Pb, Cd et Cu relarguées cumulées lors du test de lixiviation à l'eau ultrapure (trois lixiviations batch L/S=10 successives), pour le sédiment brut et avec ajout de chaux

Pour le zinc, l'ajout de chaux n'est efficace (en situation de carbonatation partielle) que pour les sédiments M2834 et M5106 (diminution du relargage de 82% et 89% respectivement). Pour le plomb, une diminution est observée pour le M4837 et le M5106 de 13 et 9%, mais le relargage augmente légèrement pour le M2834. Aucun effet positif n'est observé pour le cadmium et le cuivre. De plus, une plus grande proportion de chaux, suivant les cas, n'a aucun effet, voire augmente le relargage.

Le problème est que la carbonatation de la matrice, même si elle est lente, peut conduire à terme à la situation « carbonatation complète » et donc à un relargage similaire ou supérieur à celui du sédiment non traité. Cette conclusion est cependant à modérer : l'ajout de chaux accompagne souvent la solidification du déchet avec d'autres composés comme du ciment, modifiant complètement la structure physique du matériau et ses propriétés, ce qui influence évidemment le contact avec l'eau et l'atmosphère.

7.5 Amendement avec des oxydes métalliques

Enfin, parmi les traitements envisageables pour réduire la mobilité des ETM dans les sédiments, l'ajout de divers types d'amendements (oxydes de fer, argiles...) est susceptible de réduire la mobilité des ETM [63], [66] en augmentant la surface disponible pour leur sorption. Dans le but de réduire les coûts d'un tel traitement, l'ajout de sous-produits industriels au lieu d'oxydes commerciaux peut être envisagé. L'exemple étudié ici est celui de l'ajout de résidus d'exploitation de la bauxite [76], [204] (Bauxaline®). L'amendement est un déchet basique composé à environ 50% d'oxydes de fer. Sa surface spécifique est de 25-30 m².g⁻¹. Le tableau 7.4 présente la caractérisation de l'amendement modélisé (composition tirée de [76]).

L'influence de l'amendement est simulée par l'augmentation du nombre de sites de sorption sur les oxydes de fer cristallins. Le calcul du nombre de sites de sorption est effectué en tenant compte de la surface spécifique de l'amendement et en considérant une réactivité équivalente aux hydroxydes amorphes HFO (0,2 mole de sites faibles /mole de fer et 0,005 mole de sites forts/mole de fer).

Tableau 7.3: Composition de l'amendement issu de l'exploitation de la bauxite [76]

	g/g Bauxaline®
Hématite	0,31
Goethite	0,088
Boehmite	0,016
Gibbsite	0,089
Rutile	0,081
Calcite	0,028
Quartz	0,0078
Ca ₃ AlFe(SiO ₄)(OH) ₈	0,052
Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .1,68SiO ₂ :1,73H ₂ O	0,14
	%
Al ₂ O ₃	14
Fe ₂ O ₃	50
TiO ₂	11,5
SiO ₂	6
CaO	5,5
Na ₂ O	3,5

L'amendement considéré dans l'étude sélectionnée est un déchet basique (pH autour de 10) mais il a été montré lors d'expériences de percolation que le pH se stabilisait autour du pH naturel du sédiment amendé [204]. Le pH lors des simulations est donc, comme pour les simulations des sédiments bruts, calculé par le modèle et les autres phases présentes dans l'amendement sont considérées ici comme inertes et ne sont pas intégrées dans le modèle. La figure 7.7 compare le relargage des ETM, dans le cas d'une série de trois lixiviations à l'eau déminéralisée, pour le sédiment brut et pour le sédiment amendé avec 5% et 20% de Bauxaline®, pourcentages utilisés dans l'étude citée plus haut [76].

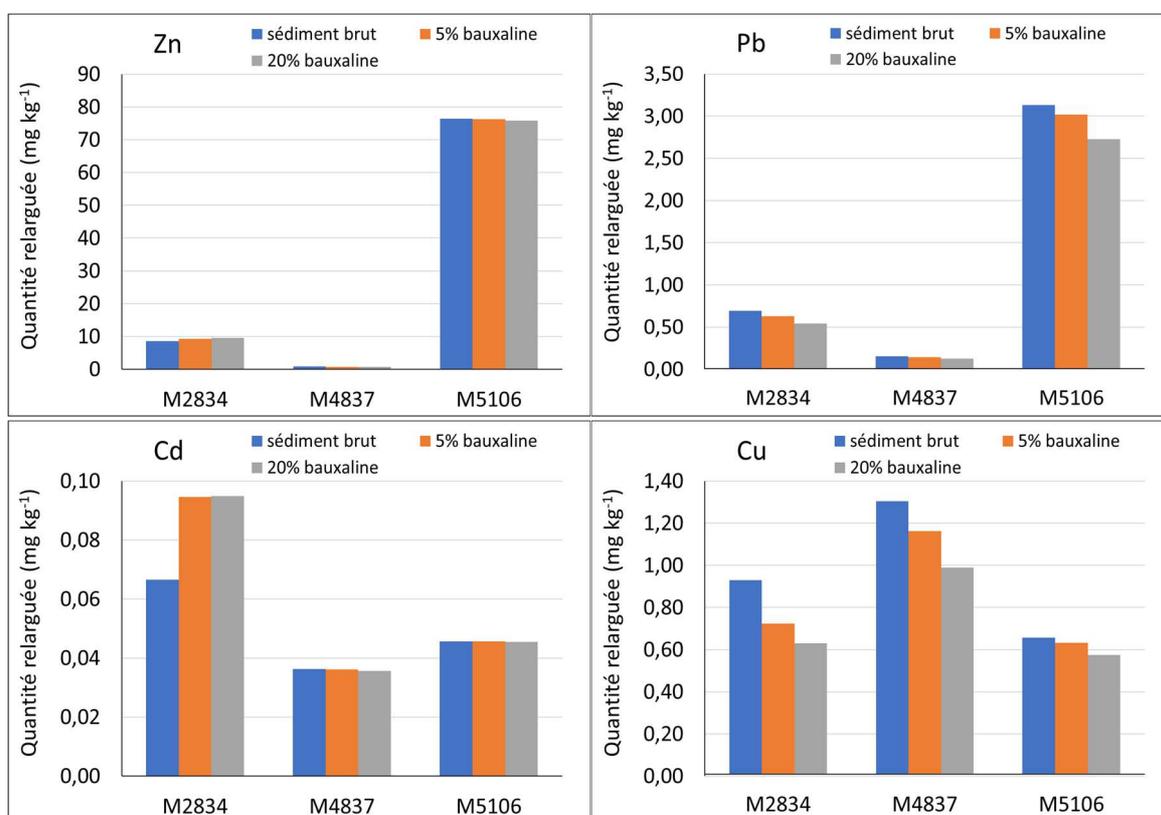


Figure 7.7: Comparaison des quantités relarguées cumulées par trois lixiviations batch à l'eau successive, pour les trois sédiments étudiés avec différentes quantités d'amendement

La comparaison des concentrations totales relarguées indique que l'ajout d'un amendement de type oxyde de fer pourrait être bénéfique pour le cuivre et le plomb. Pour le zinc et le cadmium, peu de changements sont observés, une augmentation du relargage est même observée dans l'échantillon M2834. L'ajout de 20% de Bauxaline® est comme attendu plus efficace qu'un ajout plus faible. De même le sédiment M5106 est celui pour lequel l'amendement produit les effets les plus faibles. A un taux de 20% de Bauxaline®, la

diminution du relargage (par rapport au relargage du sédiment brut) s'étend de 12 à 21% pour le plomb et 12 à 32% pour le cuivre, contre 1 à 9% pour le zinc et 0,5 à 2% pour le cadmium. Lors des simulations pour chaque sédiment, le pH à l'équilibre des trois lixiviats successifs a tendance à être de quelques dixième d'unité de pH plus faible pour les sédiments amendés que pour les sédiments bruts (les valeurs de pH pour les sédiments bruts sont reprises au tableau 7.1).

Les tendances simulées ici se rapprochent des conclusions de Taneez *et al.* étudiant ce type d'amendement sur des sédiments marins pollués [205], au niveau de l'ampleur de la stabilisation des ETM.

7.6 Conclusion

Dans ce chapitre, le modèle mis au point pour décrire le comportement des ETM dans les sédiments de dragage étudiés a été utilisé pour simuler le relargage des ETM à la suite de différents types de traitements : la phosphatation, l'ajout de chaux et l'ajout d'un amendement à base majoritairement d'oxydes de fer. La simulation de l'essai de lixiviation en batch des sédiments non traités a permis de comparer le relargage des ETM simulé au relargage mesuré expérimentalement. Lors de ces simulations, le principal paramètre à surveiller est la valeur du pH, qui comme cela a été montré au chapitre 4, influence très fortement la lixiviation des ETM. Comme cela pouvait être attendu au vu des résultats de simulation du chapitre 5 et du point 6.5, les quantités relarguées simulées surestiment ou sous-estiment les quantités mesurées, même si les ordres de grandeurs restent identiques. Dans certains cas la correspondance entre les mesures et la modélisation est excellente. Toutefois, l'utilisation du modèle pour la prédiction des concentrations relarguées exactes (par exemple pour les comparer à des valeurs seuils légales) ne peut bien sûr pas se substituer à des essais de laboratoire. Cependant, la modélisation peut permettre de dégager des tendances et d'expliquer les phénomènes se produisant lors de l'exposition des sédiments à différentes conditions (ici différentes situations de traitement).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a permis de mettre au point un modèle d'équilibre du comportement des éléments traces métalliques dans la fraction limoneuse de sédiments de dragage. Une modélisation multisurface, utilisant plusieurs modèles thermodynamiques développés sur des phases pures, a été employée. Ce type de modélisation, présentée précédemment dans la littérature pour d'autres assemblages complexes (déchets, cendres d'incinération, ...) a été réalisée ici à l'aide du logiciel PHREEQC.

La caractérisation chimique des échantillons a confirmé leur caractère pollué (par comparaison avec les valeurs seuils de l'AGW du 30/11/1995, soit au vu de leur contenu total en métaux, soit par les concentrations relarguées lors d'un test de lixiviation en batch requis par la législation). La réalisation des essais en triplicat a cependant montré que malgré les précautions prises quant à l'échantillonnage, des écarts parfois importants pouvaient être observés dans les résultats. Le test de lixiviation en fonction du pH a permis de caractériser le relargage des ETM dans différentes conditions. Le relargage au pH naturel des sédiments (pH compris entre 7,6 et 8 du fait de la présence de quantités importantes de carbonates) est relativement faible, est maximum en milieu très acide et augmente à nouveau en milieu très basique (augmentation liée entre autres à la complexation par la matière organique dissoute). De plus, les trois échantillons présentaient des concentrations en métaux lourds assez différentes mais le relargage en milieu neutre et basique était du même ordre de grandeur.

La modélisation des équilibres dans la matrice des échantillons étudiés, à l'aide de paramètres issus de la littérature, a permis de représenter le relargage des ETM sur une large gamme de pH de manière satisfaisante pour quatre des sept ETM étudiés à savoir le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre. Même si pour certaines valeurs de pH les concentrations relarguées simulées surestiment ou sous-estiment les concentrations mesurées, les résultats diffèrent de moins d'un ordre de grandeur. Les principaux phénomènes liés à

la rétention des ETM ont donc correctement été simulés. Les simulations pour le nickel, le chrome et le cobalt sont beaucoup moins bonnes. Les phénomènes liés au relargage de ces éléments n'ont donc probablement pas tous été pris en compte (absence d'une phase minérale dans la base de données, non prise en compte de certaines phases adsorbantes, ...).

La réalisation d'un plan d'expériences relatif au modèle a permis de confirmer que les paramètres les plus influents sur les résultats étaient ceux liés à la sorption sur les oxydes, et que les paramètres liés à la matière organique dissoute étaient surtout importants pour le plomb et dans une moindre mesure pour le cuivre. Suite à une étude impliquant des phases pures constitutives des sédiments de dragage, le modèle a pu être amélioré y incluant la précipitation de surface.

En vue de mieux comprendre et mieux représenter le relargage des ETM dans les sédiments, de nombreuses pistes d'études sont possibles.

De manière générale, une étude plus systématique des interactions entre un ou plusieurs ETM et des phases pures, prises seules ou en mélange, permettrait de vérifier si les paramètres disponibles dans la littérature sont adéquats, notamment pour les éléments dont le relargage était mal représenté (Cr, Ni, Co). La prise en compte des charges variables sur les argiles par un modèle de complexation de surface, en association avec la mesure de la sorption des ETM sur des argiles pures, pourrait être un plus.

La matière organique dissoute devrait être mieux caractérisée, cependant l'application du protocole normé de fractionnement batch de la matière organique des échantillons liquides (ISO 12782-5) pourrait s'avérer compliquée au vu de la faible concentration de matière organique dissoute dans certaines zones de pH. D'autres techniques devraient alors être investiguées.

Comme montré dans le dernier chapitre, l'utilisation du modèle peut se faire, par exemple, dans le contexte du traitement pour comprendre les différents phénomènes responsables ou non de l'immobilisation ou du relargage des ETM. Théoriquement, le modèle étant applicable dans différentes conditions chimiques, il pourrait aussi être utilisé pour estimer le risque de relargage liés à différents rapport liquide sur solide, liés aux changements des conditions redox, ... et servir de base à des modèles plus complexes incorporant des phénomènes cinétiques ou de transport. La modélisation ne se veut cependant pas prédictive au sens strict, les concentrations simulées devant plus être utilisées comme des ordres de grandeurs que comme des valeurs absolues. Dans le même ordre d'idées, une

analyse de sensibilité ou d'incertitudes plus poussée que celle présentée au chapitre 5, pourrait être intéressante à mettre en œuvre, afin d'évaluer plus précisément l'incertitude sur les résultats de simulation induite par les incertitudes sur les paramètres d'entrées.

Références

- [1] G. Bortone, "Sediment treatment- a general introduction," in *Sustainable Management of Sediment Resources-Sediment and Dredged Material Treatment*, First edit., G. Bortone and L. Palumbo, Eds. Elsevier B.V., 2007.
- [2] Y. Libert, "Introduction historique et évolution du domaine Évolution du dragage et de sa réglementation en Wallonie," in *Sixième séminaire d'automne de l'AIPCN (The world association for Waterborne Transport Infrastructure)*, 2015.
- [3] DGO2-Direction générale opérationnelle de la mobilité et des voies hydrauliques, "No Title." [Online]. Available: <http://voies-hydrauliques.wallonie.be/opencms/opencms/fr/promotion/divers/carto.html>. [Accessed: 22-Aug-2018].
- [4] Gouvernement wallon, *30 novembre 1995.-arrêté du Gouvernement wallon relatif à la gestion des matières enlevées du lit et des berges des cours et plans d'eau du fait de travaux de dragage ou de curage*. Belgique, 1995.
- [5] Gouvernement wallon, *14 juin 2001 - Arrêté du Gouvernement wallon favorisant la valorisation de certains déchets (M.B. 10.07.2001 - err. 18.07.2001)*. Belgique, 2001.
- [6] C. Dère, P. Dierickx, and B. Bauduin, "Bilan de 5 années des marchés de dragages prioritaires: aspects qualitatifs, quantitatifs et opérationnels," in *AIPCN Belgique, Séminaire d'automne du SPW*.
- [7] Cours des comptes, "Programmation et gestion des investissements de la Région wallonne dans son réseau de voies navigables," 2018.
- [8] DGO2-Direction générale opérationnelle de la mobilité et des voies hydrauliques, "Aspects qualitatifs et caractérisations," in *Sixième séminaire d'automne de l'AIPCN (The world association for Waterborne Transport Infrastructure)*, 2015.
- [9] C. Dère, "Gestion des sédiments de dragage en Wallonie: enjeux, verrous," in *Colloque de restitution du projet VALSE*, 2018.

- [10] Parlement Wallon, "21e cahier d'observations adressé par la cour des comptes au parlement wallon," 2009.
- [11] Gouvernement wallon, *05.12.2008-Décret relatif à la gestion des sols*. Belgique, 2008.
- [12] P. Bataillard, B. Chevrier, and V. Hoang, "Valorisation à terre des sédiments de dragage: retour d'expérience en France et à l'international. Rapport final.BRGM/RP-67329-FR," 2017.
- [13] "Question écrite du 13/06/2017 de KNAEPEN Philippe à DI ANTONIO Carlo, Ministre de l'Environnement, de l'Aménagement du Territoire, de la Mobilité et des Transports et du Bien-être animal," *Travail parlementaire du Parlement Wallon*, 2017. [Online]. Available: <https://www.parlement-wallonie.be/pwpages?p=pub-form>. [Accessed: 02-Oct-2018].
- [14] Institut scientifique de service public, "Le dragage des voies navigables. Réalisations et perspectives. Réflexions sur la réglementation," in *AIPCN Belgique, Séminaire d'automne du SPW*, 2015.
- [15] Gouvernement wallon, *01.03.2018-Décret relatif à la gestion et à l'assainissement des sols*. Belgique, 2018.
- [16] Gouvernement wallon, *05.07.2018-Arrêté du Gouvernement wallon relatif à la gestion et à la traçabilité des terres et modifiant diverses dispositions en la matière*. 2018.
- [17] S. Kribi, "Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [18] M.-P. Isaure, "Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé: Evolution le long du profil pédologique," Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2001.
- [19] M. Loustau Cazalet, "Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques - Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques .," Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012.
- [20] L. Mancioffi, J.-M. Padox, and P. Hennebert, "Qualité chimique des sédiments fluviaux en France-Synthèse des bases de données disponibles-Rapport INERIS-DRC-10-105335-04971A," Aix-en-Provence, 2010.
- [21] G. Sposito, *The chemistry of soils*, Second edi. 2008.
- [22] M. E. Essington, *Soil and Water Chemistry: An integrative approach*. 2004.
- [23] H. Kodama, "Phyllosilicates," in *Handbook of Soil Sciences*, Second edi.,

- P. M. Huang, Y. Li, and M. E. Sumner, Eds. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [24] "Clay mineralogy," 2015. [Online]. Available: http://soilnews.feedsynews.com/clay-mineralogy/?doing_wp_cron=1556266469.1619219779968261718750. [Accessed: 15-Nov-2018].
- [25] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau, and G. Matejka, "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*, vol. 7, pp. 343–365, 1994.
- [26] J. a. Davis, R. O. James, and J. O. Leckie, "Surface ionization and complexation at the oxide/water interface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 63, no. 3, pp. 480–499, 1978.
- [27] T. Hiemstra and W. H. Van Riemsdijk, "A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, no. 15, pp. 4423–4436, 2009.
- [28] J. Lions, "Etude hydrogéochemique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude in situ et modélisations," Ecole Nationale des Mines de Paris, 2004.
- [29] C. Garnier, "Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Application aux eaux naturelles.," Université du Sud Toulon Var, 2004.
- [30] B. Pernet-coudrier, "Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine," Université Paris-Est, 2008.
- [31] A. Tahiri, J. Destain, P. Druart, and P. Thonart, "Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique)," *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, vol. 18, no. 3, pp. 436–445, 2014.
- [32] C. Steelink, "Investigating humic acids in soils," *Analytical Chemistry*, vol. 74, pp. 326A–333A, 2002.
- [33] S. Wang and C. N. Mulligan, "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 28, no. 3, pp. 197–214, 2006.
- [34] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, and M. Mbonimpa, "Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels," *Vertigo - la revue électronique en sciences de*

- l'environnement*, vol. 7, no. 2, 2006.
- [35] A. Pichard *et al.*, "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-Zinc et ses dérivés," 2005.
- [36] J. Mertens and E. Smolders, "Zinc," in *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*-, Third Edit., B. J. Alloway, Ed. Springer, 2013, pp. 465–493.
- [37] A. Licinio, "Phyto-extraction du zinc et de l'arsenic par différentes espèces de plantes," Université de Montréal, 2017.
- [38] A. Amara, M. Bisson, C. Hulot, and N. Marescaux, "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-Plomb et ses dérivés inorganiques," 2016.
- [39] E. Steinnes, "Lead," in *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*-, Third edit., B. J. Alloway, Ed. Springer, 2013, pp. 395–409.
- [40] M. Bisson *et al.*, "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-Cadmium et ses dérivés," 2011.
- [41] E. Smolders and J. Mertens, "Cadmium," in *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*-, Third edit., B. J. Alloway, Ed. Springer, 2013, pp. 283–311.
- [42] M. Bisson *et al.*, "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-Cobalt et ses dérivés," 2006.
- [43] N. C. Uren, "Cobalt and manganese," in *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*-, Third edit., B. J. Alloway, Ed. Springer, 2013, pp. 334–366.
- [44] M. Bisson *et al.*, "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - Cuivre et ses dérivés," 2005.
- [45] K. Oorts, "Copper," in *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*-, Third edit., B. J. Alloway, Ed. Springer, 2013, pp. 367–394.
- [46] M. Bisson *et al.*, "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-Nickel et ses dérivés," 2006.
- [47] C. Gonelli and G. Renella, "Chromium and nickel," in *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*-, Third edit., B. J. Alloway, Ed. Springer, 2013, pp. 313–333.
- [48] M. Bisson *et al.*, "Fiche de données toxicologiques et

- environnementales des substances chimiques-Chrome et ses dérivés,” 2005.
- [49] B. Lemièrre, J. J. Seguin, C. Le Guern, D. Guyonnet, and P. Baranger, “Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Application dans un contexte d’évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau.,” 2001.
- [50] O. Bour, “Hydrocarbures aromatiques polycycliques-guide méthodologique. Acquisition des données d’entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines.,” 2005.
- [51] C. Vansimaey, “Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage. Approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé.,” Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2011.
- [52] A. Manceau, M. A. Marcus, and N. Tamura, “Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques.,” in *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science.*, no. 49, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 2002, pp. 341–428.
- [53] W. M. White, *Geochemistry*. John Wiley and Sons, 2013.
- [54] I. C. Bourg and G. Sposito, “Ion exchange phenomena,” in *Handbook of Soil Sciences*, Second edi., P. M. Huang, Y. Li, and M. E. Sumner, Eds. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [55] A. Thompson and K. W. Goynes, “Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils,” *Nature Education Knowledge*, vol. 4, no. 4, p. 7, 2012.
- [56] R. G. Ford, “Chemisorption and Precipitation Reactions,” in *Handbook of Soil Sciences*, Second edi., P. M. Huang, Y. Li, and M. E. Sumner, Eds. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [57] A. D. McNaught and A. Wilkinson, “IUPAC Compendium of Chemical Terminology.” Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [58] R. Calvet, *Le sol: propriétés et fonctions, volume 2*. France Agricole Editions, 2003.
- [59] J. A. Davis and D. B. Kent, “Surface Complexation modeling in aqueous geochemistry,” in *Mineral-Water Interface Geochemistry*, vol. 23, M. F. Hochella and A. F. White, Eds. Mineralogical Society of America, 1990, pp. 177–260.
- [60] K. J. Farley, D. A. Dzombak, and F. M. M. Morel, “A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides,” *Journal of Colloid*

- And Interface Science*, vol. 106, no. 1, pp. 226–242, 1985.
- [61] G. E. Brown, “Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms at oxide-water interfaces,” *Mineral-Water Interface Geochemistry*, vol. 23, pp. 309–363, 1990.
- [62] I. J. Allan and J. A. Stegemann, “Modelling of pollutant fate and behaviour in bed sediments,” in *Sustainable management of sediment resources-Sediment Quality and Impact Assessment of Pollutants*, First edit., D. Barceló and M. Petrovic, Eds. Elsevier B.V., 2007.
- [63] A. Akcil, C. Erust, S. Ozdemiroglu, V. Fonti, and F. Beolchini, “A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: Metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 86, pp. 24–26, 2015.
- [64] C. N. Mulligan, R. N. Yong, and B. F. Gibbs, “An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 85, no. 1–2, pp. 145–163, 2001.
- [65] W. Peng, X. Li, S. Xiao, and W. Fan, “Review of remediation technologies for sediments contaminated by heavy metals,” *Journal of Soils and Sediments*, vol. 18, no. 4, pp. 1701–1719, 2018.
- [66] J. F. Peng, Y. H. Song, P. Yuan, X. Y. Cui, and G. L. Qiu, “The remediation of heavy metals contaminated sediment,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, no. 2–3, pp. 633–640, 2009.
- [67] E. Meers, A. Ruttens, M. J. Hopgood, D. Samson, and F. M. G. Tack, “Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals,” *Chemosphere*, vol. 58, pp. 1011–1022, 2005.
- [68] A. L. Hakstege, “Description of the Available Technology for Treatment and Disposal of Dredged Material,” in *Sustainable Management of Sediment Resources-Sediment and Dredged Material Treatment*, 1st editio., G. Bortone and L. Palumbo, Eds. Elsevier, 2007, pp. 68–118.
- [69] CTP and Innovatech, “6 millions de m³ de sédiments encombrant le réseau fluvial wallon. Châtelet : un laboratoire géant piloté par le CTP va permettre aux industriels du secteur de les valoriser.” 2012.
- [70] P. Blazy, “Flottation - Mécanismes et réactifs,” vol. 33, no. 0, pp. 0–22, 2012.
- [71] M. Henry, “Sédiments de dragage: quel prétraitement pour quelle valorisation?,” in *Colloque de restitution du projet VALSE*, 2018.
- [72] M. Masi, A. Ceccarini, and R. Iannelli, “Multispecies reactive transport modelling of electrokinetic remediation of harbour sediments,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 326, pp. 187–196, 2017.

- [73] M. Masi, "Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated marine sediments : experiments and modelling," University di Pisa, 2017.
- [74] J. Couvidat, M. Benzaazoua, V. Chatain, and H. Bouzahzah, "Environmental evaluation of dredged sediment submitted to a solidification stabilization process using hydraulic binders," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 17, pp. 17142–17157, 2016.
- [75] J. Couvidat, "Gestion d ' un sédiment de dragage marin contaminé : caractérisation de la réactivité biogéochimique , valorisation en mortier et évaluation environnementale," Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2015.
- [76] M. Taneez, "Stabilization of contaminated marine sediment by addition of bauxite residues : evaluation of potential mobility of trace elements Mehwish Taneez To cite this version : HAL Id : tel-01374743 UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences Ecole Doctora," 2016.
- [77] J. Kumpiene, A. Lagerkvist, and C. Maurice, "Stabilization of As , Cr , Cu , Pb and Zn in soil using amendments – A review," vol. 28, pp. 215–225, 2008.
- [78] Y. W. Chiang *et al.*, "Strategic selection of an optimal sorbent mixture for in-situ remediation of heavy metal contaminated sediments: Framework and case study," *Journal of Environmental Management*, vol. 105, pp. 1–11, 2012.
- [79] X. Cao, D. Dermatas, X. Xu, and G. Shen, "Immobilization of Lead in Shooting Range Soils by Means of Cement , Quicklime , and Phosphate Amendments*," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 15, no. 2, pp. 120–127, 2008.
- [80] P. A. O'Day and D. Vlassopoulos, "Mineral-Based Amendments for Remediation," *Elements*, vol. 6, no. 6, pp. 375–381, 2010.
- [81] Z. Lafhaj *et al.*, "The use of the Novosol process for the treatment of polluted marine sediment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 148, no. 3, pp. 606–612, 2007.
- [82] "Site internet de la firme Sedisol." [Online]. Available: <http://www.sedisol.be/>. [Accessed: 30-Oct-2018].
- [83] M. Dia, R. Zentar, N. Abriak, A. Nzihou, G. Depelsenaire, and A. Germeau, "Effect of phosphatation and calcination on the environmental behaviour of sediments," *International Journal of Sediment Research*, 2018.
- [84] L. Heasman, H. A. van der Sloot, and P. Quevauviller, *Harmonization of*

- Leaching/Extraction Tests*. Amsterdam: Elsevier Science, 1997.
- [85] P. Quevauviller, "Fractionnement d'éléments pour étude dans l'environnement," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2007.
- [86] "US EPA Method 3050B-Acid digestion of sediments, sludges and soils." 1996.
- [87] European Committee for Standardization, "EN 14429-Characterization of waste. Leaching behaviour test. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition." Bruxelles, 2015.
- [88] Comité européen de normalisation (CEN), "Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées)-CEN/TS 14405:2004." Bruxelles, 2004.
- [89] D. Guyonnet *et al.*, "Lixiviation multi-échelle de cendres d'incinération d'ordures ménagères," *Déchets-Revue francophonie d'écologie industrielle*, vol. 43, 2006.
- [90] P. Quevauviller, "Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization," *Trends in analytical chemistry*, vol. 17, no. 5, pp. 289–298, 1998.
- [91] M. Sulkowski and A. V. Hirner, "Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content," *Applied Geochemistry*, vol. 21, no. 1, pp. 16–28, 2006.
- [92] V. Cappuyns, R. Swennen, and M. Niclaes, "Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 93, no. 2, pp. 78–90, May 2007.
- [93] H. A. van der Sloot, R. N. J. Comans, J. C. . Meeussen, and J. J. Dijkstra, "Leaching methods for soil, sludge and treated biowaste," 2003.
- [94] H. A. van der Sloot, "Harmonisation of leaching/extraction procedures for sludge, compost, soil and sediment analyses.," in *Methodologies for soil and sediment fractionation studies.*, P. Quevauviller, Ed. Royal Society of Chemistry, 2002, pp. 142–170.
- [95] International Organization for Standardization, "ISO 12782-4:Soil quality - Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials - Part 4: Extraction of humic substances from solid samples." 2012.
- [96] A. van Zomeren and R. N. J. Comans, "Measurement of Humic and Fulvic Acid Concentrations and Dissolution Properties by a Rapid Batch Procedure," *Environmental Science & Technology*, vol. 41, no. 19, pp. 6755–6761, Aug. 2007.

- [97] G. Varrault, B. Pernet-coudrier, B. Muresan, Y. Louis, and M. Saad, "PIREN-Seine. Phase V-Influence de la matière organique d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux traces dans les eaux fortement anthropisées," 2010.
- [98] T. Holtzapffel, "Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination." 1985.
- [99] International Organization for Standardization, "ISO 12782-1: Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials - Part 1: Extraction of amorphous iron oxides and hydroxides with ascorbic acid." 2012.
- [100] International Organization for Standardization, "ISO 12782-2: Soil quality - Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials - Part 2: Extraction of crystalline iron oxides and hydroxides with dithionite." 2012.
- [101] International Organization for Standardization, "ISO 12782-3: Soil quality - Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials - Part 3: Extraction of aluminium oxides and hydroxides with ammonium oxalate/oxalic acid." 2012.
- [102] O. P. Mehra, "Iron Oxide Removal from Soils and Clays by a Dithionite-Citrate System Buffered with Sodium Bicarbonate," *Clays and Clay Minerals*, vol. 7, no. 1, pp. 317–327, 1958.
- [103] European Committee for Standardization, "EN 12457-2: Characterization of waste- Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2 : one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm." 2002.
- [104] A. Burnol, L. Duro, and M. Grive, "Guide méthodologique: Recommandation pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines," 2006.
- [105] A. Burnol, P. Blanc, and D. Guyonnet, "Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport final. BRGM/RP-52910-FR," 2004.
- [106] F. Degryse, E. Smolders, and D. R. Parker, "Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review," *European Journal of Soil Science*, vol. 60, no. 4, pp. 590–612, Aug. 2009.
- [107] J. A. Davis, J. A. Coston, D. B. Kent, and C. C. Fuller, "Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages," *Environmental Science and Technology*, vol. 32, pp. 2820–2828, 1998.

- [108] J. Lions, J. Van Der Lee, V. Guérin, P. Bataillard, and A. Laboudigue, "Zinc and Cadmium Mobility in a 5-Year-Old Dredged Sediment Deposit: Experiments and Modelling," *Journal of Soils and Sediments*, vol. 7, no. 4, pp. 207–215, 2007.
- [109] J. E. Groenenberg and S. Lofts, "The use of assemblage models to describe trace element partitioning, speciation and fate: A review," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 33, no. 10, pp. 2181–2196, 2014.
- [110] H. M. Selim and H. Zhang, "Modeling Approaches of Competitive Sorption and Transport of Trace Metals and Metalloids in Soils: A Review," *Journal of Environment Quality*, vol. 42, no. 3, p. 640, 2013.
- [111] M. C. Martín-Torre *et al.*, "Metal Release from Contaminated Estuarine Sediment under pH Changes in the Marine Environment," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 68, no. 3, pp. 577–587, 2015.
- [112] R. Achard, "Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage; rôle spécifique de la matière organique.," Université du Sud-Toulon Var, 2013.
- [113] J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, H. a. Van der Sloot, and R. N. J. Comans, "A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash," *Applied Geochemistry*, vol. 23, no. 6, pp. 1544–1562, Jun. 2008.
- [114] J. A. Meima and R. N. J. Comans, "Application of Surface Complexation/Precipitation Modeling to Contaminant Leaching from Weathered Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash," *Environmental Science & Technology*, vol. 32, no. 5, pp. 688–693, Mar. 1998.
- [115] L. T. C. Bonten, J. E. Groenenberg, L. Weng, and W. H. van Riemsdijk, "Use of speciation and complexation models to estimate heavy metal sorption in soils," *Geoderma*, vol. 146, no. 1–2, pp. 303–310, Jul. 2008.
- [116] J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, and R. N. J. Comans, "Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants," *Environmental Science and Technology*, vol. 43, pp. 6196–6201, 2009.
- [117] C. J. Engelsens, H. a. van der Sloot, G. Wibetoe, H. Justnes, W. Lund, and E. Stoltenberg-Hansson, "Leaching characterisation and geochemical modelling of minor and trace elements released from recycled concrete aggregates," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 12, pp. 1639–1649, Dec. 2010.
- [118] H. A. van der Sloot, D. S. Kosson, and A. van Zomeren, "Leaching, geochemical modelling and field verification of a municipal solid

- waste and a predominantly non-degradable waste landfill," *Waste Management*, vol. 63, pp. 74–95, 2017.
- [119] C. Tiberg, D. Bendz, G. Theorin, and D. B. Kleja, "Evaluating solubility of Zn, Pb, Cu and Cd in pyrite cinder using leaching tests and geochemical modelling," *Applied Geochemistry*, vol. 85, pp. 106–117, 2017.
- [120] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, "Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations," 2013.
- [121] O. Peyronnard, "Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiats de boues d'hydroxydes métalliques.," Institut des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [122] D. G. Kinniburgh and D. M. Cooper, "PhreePlot – Creating graphical output with PHREEQC." p. 606, 2011.
- [123] D. Jacques and J. Simunek, "Notes on HP1 – a software package for simulating variably-saturated water flow, heat transport, solute transport and biogeochemistry in porous media." SCK•CEN, Mol, Belgium, 2010.
- [124] A. H. Truesdell and B. F. Jones, "WATEQ, A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters: Journal of research," 1974.
- [125] K. S. Pitzer, "Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, pp. 268–277, 1971.
- [126] D. A. Dzombak and F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, First edit. New York: John Wiley and Sons, 1990.
- [127] J. A. Dyer, P. Trivedi, N. C. Scrivner, and D. L. Sparks, "Surface complexation modeling of zinc sorption onto ferrihydrite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 270, no. 1, pp. 56–65, 2004.
- [128] C. J. Landry, C. M. Koretsky, T. J. Lund, M. S. Schaller, and S. Das, "Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, pp. 3723–3737, 2009.
- [129] X. Gu and L. J. Evans, "Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 307, no. 2, pp. 317–325, 2007.
- [130] T. J. Reich, S. Das, C. M. Koretsky, T. J. Lund, and C. J. Landry, "Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite," *Chemical Geology*, vol. 275, no. 3–4,

- pp. 262–271, 2010.
- [131] M. S. Schaller, C. M. Koretsky, T. J. Lund, and C. J. Landry, “Surface complexation modeling of Cd(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 339, pp. 302–309, 2009.
- [132] T. J. Lund, C. M. Koretsky, C. J. Landry, M. S. Schaller, and S. Das, “Surface complexation modeling of Cu(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide and kaolinite,” *Geochemical transactions*, vol. 9, no. li, p. 9, 2008.
- [133] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structures, properties, reactions and uses.*, Second edi. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [134] A. Rosa Vieira, “Surface Complexation Modeling of Pb(II), Cd(II) and Se(IV) onto Iron Hydroxides in Single and Bisolute Systems,” The University of Texas at Austin, 2006.
- [135] T. Hiemstra and W. H. van Riemsdijk, “A Surface Structural Approach to Ion Adsorption : The Charge Distribution (CD) Model,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 508, no. 179, pp. 488–508, 1996.
- [136] W. Stumm, C. P. Huang, and S. R. Jenkins, “Specific chemical interaction affecting stability of dispersed systems,” *Croatica Chemica Acta*, vol. 42, pp. 223–245, 1970.
- [137] C. P. Huang and W. Stumm, “Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 43, pp. 409–420, 1973.
- [138] E. Liger, L. Charlet, and P. Van Cappellen, “Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II),” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, no. 19, pp. 2939–2955, 1999.
- [139] C. A. J. Appelo, M. J. J. Van Der Weiden, C. Tournassat, and L. Charlet, “Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic,” *Environmental Science & Technology*, vol. 36, no. 14, pp. 3096–3103, Jul. 2002.
- [140] A. van Geen, A. P. Robertson, and J. O. Leckie, “Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural waters,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 58, no. 9, pp. 2073–2086, 1994.
- [141] Y. Dudal and F. Gérard, “Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications,” *Earth-Science Reviews*, vol. 66, no. 3–4, pp. 199–216, Aug. 2004.
- [142] H. Kerndorff and M. Schnitzer, “Sorption of metals on humic acid,”

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 44, pp. 1701–1708, 1980.
- [143] D. G. Kinniburgh *et al.*, “Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model,” *Environmental Science & Technology*, vol. 30, no. 5, pp. 1687–1698, Jan. 1996.
- [144] C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, and E. Tipping, “Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances,” *Environmental science & technology*, vol. 35, no. 10, pp. 2049–59, May 2001.
- [145] E. Tipping and M. A. Hurley, “A unifying model of cation binding by humic substances,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 56, pp. 3627–3641, 1992.
- [146] E. Tipping, “WHAM—A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances,” vol. 20, no. 6, pp. 973–1023, 1993.
- [147] E. Tipping, “Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances,” *Aquatic Geochemistry*, vol. 4, no. 1976, pp. 3–48, 1998.
- [148] E. Tipping, S. Lofts, and J. E. Sonke, “Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances,” *Environmental Chemistry*, vol. 8, no. 3, p. 225, 2011.
- [149] W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal, D. G. Kinniburgh, M. F. Benedetti, and L. Weng, “Modeling the interactions between humics, ions, and mineral surfaces,” *Environmental science & technology*, vol. 40, no. 24, pp. 7473–80, Dec. 2006.
- [150] M. Ponthieu *et al.*, “Evaluation of the impact of organic matter composition on metal speciation in calcareous soil solution: Comparison of Model VI and NICA-Donnan,” *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 165, pp. 1–7, 2016.
- [151] D. G. Kinniburgh, W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal, M. Borkovec, M. F. Benedetti, and M. J. Avena, “Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 151, no. 1–2, pp. 147–166, Jun. 1999.
- [152] W. Hendershot, “Modeling Sorption of Cd, Hg and Pb in Soils by the NICA-Donnan Model,” *Soil and Sediment Contamination*, vol. 14, no. 1, pp. 53–69, Jan. 2005.
- [153] R. Marsac, M. Davranche, G. Gruau, M. Bouhnik-Le Coz, and A. Dia, “An improved description of the interactions between rare earth elements and humic acids by modeling: PHREEQC-Model VI coupling,”

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, no. 19, pp. 5625–5637, Oct. 2011.
- [154] C. A. J. Appelo and D. Postma, *Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [155] D. J. Liu, C. Bruggeman, and N. Maes, “The influence of natural organic matter on the speciation and solubility of Eu in Boom Clay porewater,” *Radiochimica Acta*, vol. 96, no. 9–11, pp. 711–720, 2008.
- [156] C. Catrouillet *et al.*, “Geochemical modeling of Fe(II) binding to humic and fulvic acids,” *Chemical Geology*, vol. 372, pp. 109–118, 2014.
- [157] R. Marsac, N. L. Banik, J. Lützenkirchen, C. Catrouillet, C. M. Marquardt, and K. H. Johannesson, “Modeling metal ion-humic substances complexation in highly saline conditions,” *Applied Geochemistry*, vol. 79, pp. 52–64, 2017.
- [158] E. Tertre, S. Castet, G. Berger, M. Loubet, and E. Giffaut, “Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, no. 18, pp. 4579–4599, 2006.
- [159] E. Tertre, D. Prêt, and E. Ferrage, “Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na⁺ exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 353, no. 1, pp. 248–256, 2011.
- [160] C. Zhu and G. Anderson, *Environmental Applications of Geochemical Modeling*. Cambridge University Press, 2002.
- [161] J. D. Allison, D. S. Brown, and K. J. Novo-Gradac, “MINTEQA2/PRODEFA2 user’s manual,” Athens, 1990.
- [162] J. Johnson, F. Anderson, and D. L. Parkhursts, “Database thermo.com.V8.R6.230, Rev 1.11.” Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 2000.
- [163] J. W. Ball and D. K. Nordstrom, “User ’ S Manual for Wateq4F , With Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major , Trace , and Redox Elements in Natural Waters,” *Available from the US Geological Survey Books and Open File Reports Section Federal Center Box*, vol. 25425, pp. 91–183, 1991.
- [164] D. L. Parkhurst, D. C. Thorstenson, and L. N. Plummer, “PHREEQE—A computer program for geochemical calculations-U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report,” 1990.
- [165] J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, and R. N. J. Comans, “Evaluation of a generic multisurface sorption model for inorganic soil contaminants,”

- Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 16, pp. 6196–6201, 2009.
- [166] C. Mathieu and F. Pieltain, *Analyse chimique des sols. Méthodes choisies*. Paris: Lavoisier, 2003.
- [167] "" Programmation 2007 – 2013 des fonds structurels "- Programme Convergence- Portefeuille Solindus- Rapport scientifique 2013," 2013.
- [168] "" Programmation 2007 – 2013 des fonds structurels "- Programme Convergence- Portefeuille Solindus- Rapport scientifique 2012," 2012.
- [169] V. Cappuyns, R. Swennen, and J. Verhulst, "Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments.," *The Science of the total environment*, vol. 333, no. 1–3, pp. 233–47, Oct. 2004.
- [170] F. Wang, J. Chen, and W. Forsling, "Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model," *Environmental Science and Technology*, vol. 31, no. 2, pp. 448–453, 1997.
- [171] V. Cappuyns and R. Swennen, "The Use of Leaching Tests to Study the Potential Mobilization of Heavy Metals from Soils and Sediments: A Comparison," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 191, no. 1–4, pp. 95–111, Jan. 2008.
- [172] B. Charrasse, "Comportement à long terme , caractérisation opérationnelle et évaluation environnementale des contaminants organiques des sédiments de dragage.," Université d'Aix-Marseille, 2013.
- [173] V. Cappuyns and R. Swennen, "Oxidation of anoxic soils and sediments: how can we evaluate the risk of heavy metal release?," *River Sediments*, p. 26, 2009.
- [174] V. Chatain, D. Blanc, D. Borschneck, and C. Delolme, "Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling.," *Environmental science and pollution research international*, vol. 20, no. 1, pp. 66–74, Jan. 2013.
- [175] H. A. Van Der Sloot, A. Van Zomeren, and J. Dijkstra, "Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters," no. October, 2005.
- [176] L. Weng, E. J. M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, and W. H. Van Riemsdijk, "Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil.," *Environmental science & technology*, vol. 36, no. 22, pp. 4804–10, Nov. 2002.

- [177] J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, and R. N. J. Comans, "Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study," *Environmental science & technology*, vol. 38, no. 16, pp. 4390–5, Aug. 2004.
- [178] M.-P. Isaure *et al.*, "Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, no. 9, pp. 1549–1567, 2002.
- [179] A. Poitevin, "Multi-scale characterisation of the bearing phases of the metallic pollutants Zn and Pb in a deposited sediment : from field studies to synchrotron radiation analysis," Université d'Orléans, 2013.
- [180] A. Van Damme *et al.*, "Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by EXAFS spectroscopy," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, no. 13, pp. 3707–3720, 2010.
- [181] M. C. Payán, B. Verbinnen, B. Galan, A. Coz, C. Vandecasteele, and J. R. Viguri, "Potential influence of CO₂ release from a carbon capture storage site on release of trace metals from marine sediment," *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, vol. 162, pp. 29–39, Mar. 2012.
- [182] B. Iooss, "Review of global sensitivity analysis of numerical models," *Journal de la Société Française de Statistique*, vol. 152, no. 1, pp. 3–25, 2011.
- [183] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 7th editio. John Wiley and Sons, 2008.
- [184] J. Goupy and L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, 3ème édit. Paris: Dunod, 2006.
- [185] SAS Institute Inc, "JMP10." Cary, NC, 2012.
- [186] C. Steelink, *Humic substances in soil, sediment and water*, John Wiley. New York: John Wiley, 1983.
- [187] G. J. Pronk, K. Heister, and I. Kögel-Knabner, "Iron Oxides as Major Available Interface Component in Loamy Arable Topsoils," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 75, no. 6, p. 2158, 2011.
- [188] K. Eusterhues, C. Rumpel, and I. Kögel-Knabner, "Organo-mineral associations in sandy acid forest soils: Importance of specific surface area, iron oxides and micropores," *European Journal of Soil Science*, vol. 56, no. 6, pp. 753–763, 2005.
- [189] R. Kiem, "Characterization of refractory soil organic matter in long-term agroecosystem experiments," Technische Universität München, 2002.

- [190] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [191] J. Hower and T. C. Mowatt, "The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites," *American Mineralogist*, vol. 51, no. 5–6, pp. 825–854, 1966.
- [192] U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*, 2nd editio. Wiley-VCH, 2000.
- [193] F. Fevry, "Rôles des précipités d'oxydes de fer naturels dans la fixation des métaux lourds," Université de Mons- FPMs, 2013.
- [194] D. G. Kinniburgh and M. L. Jackson, "Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gel," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 46, pp. 56–61, 1982.
- [195] J. J. Dijkstra, H. a van der Sloot, and R. N. J. Comans, "Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash," *Waste management (New York, N.Y.)*, vol. 22, no. 5, pp. 531–41, Jan. 2002.
- [196] M. Dia, "Traitement et Valorisation de Sédiments de Dragage Phosphatés en Technique Routière," Ecole des Mines de Douai- Université d'Artois, 2013.
- [197] M. Dia *et al.*, "Effect of chemical and thermal treatment on the geotechnical properties of dredged sediment," *Procedia Engineering*, vol. 83, no. 5, pp. 159–169, 2014.
- [198] P. Blanc and A. Lassin, "Thermodem: a database devoted to waste minerals," *BRGM, Orléans, ...*, 2007.
- [199] M. Miraoui, "Prétraitement et traitement des sédiments de dragage en vue d'une valorisation dans le génie civil," Ecole des Mines de Douai, 2010.
- [200] G. Russo, D. Deneele, P. Croce, and G. Modoni, "Lime treatment procedures for the reuse of dredged marine sediments," in *Coastal and Maritime Mediterranean Conference*, 2015, pp. 177–182.
- [201] G. Barjoveanu, S. De Gisi, R. Casale, F. Todaro, M. Notarnicola, and C. Teodosiu, "A life cycle assessment study on the stabilization/solidification treatment processes for contaminated marine sediments," *Journal of Cleaner Production*, vol. 201, pp. 391–402, 2018.
- [202] L. Saussaye *et al.*, "Trace element mobility in a polluted marine sediment after stabilisation with hydraulic binders," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 110, no. 1, pp. 401–408, 2016.
- [203] C. Gervais, A. C. Garrabrants, F. Sanchez, R. Barna, P. Moszkowicz, and

- D. S. Kosson, "The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix," vol. 34, pp. 119–131, 2004.
- [204] M. Taneez, C. Hurel, F. Mady, and P. Francour, "Capping of marine sediments with valuable industrial by-products: Evaluation of inorganic pollutants immobilization," *Environmental Pollution*, vol. 239, pp. 714–721, 2018.
- [205] M. Taneez, C. Hurel, and N. Marmier, "Ex-situ evaluation of bauxite residues as amendment for trace elements stabilization in dredged sediment from Mediterranean Sea: A case study," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 98, no. 1, pp. 229–234, 2015.
- [206] V. A. Drits, B. A. Sakharov, A. L. Salyn, and A. Manceau, "Structural Model for Ferrihydrite," *Clay Minerals*, vol. 28, no. 2, pp. 185–207, 1993.

Annexe A Protocoles détaillés utilisés pour la caractérisation des sédiments

A.1 Mesure des éléments traces métalliques par la méthode U.S. EPA 3050

- Peser 2 à 3 g de matière sèche dans chaque bécher (le taux d'humidité du sédiment est déterminé préalablement par séchage 24h à 105°C).
- Ajouter 20 ml d'HNO₃ 65% pour analyse.
- Chauffer 20 à 30 minutes.
- Ajouter 10 ml d'H₂O₂ et évaporer à quelques ml.
- Ajouter 30 ml d'HCl 37% et couvrir d'un verre de montre.
- Continuer à chauffer 20 à 30 minutes.
- Enlever le verre de montre et évaporer à quelques ml.
- Laisser refroidir et filtrer par gravité.
- Laver avec 15 ml d'eau ultrapure.
- Amener à 100 ml dans un matras.
- Analyser les éléments traces métalliques (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn,...) par ICP-AES.

A.2 Fractionnement de la matière organique

A.2.1 Préparation de la résine DAX-8

Préparer chaque nouveau lot de résine suivant le protocole ci-dessous afin d'éliminer les impuretés organiques.

- Réaliser cinq extractions batch de la résine, durant 24h, avec de l'HCl 0,1M. Renouveler la solution après chaque extraction.
- Réaliser de même cinq extractions avec NaOH 0,1M.

- Purifier ensuite la résine par une extraction Soxhlet avec de l'acétonitrile et une avec du méthanol, chaque extraction devant durer 24h.
- Conserver la résine purifiée dans du méthanol.
- Avant utilisation, éliminer le méthanol en plaçant la résine sur un filtre Buchner (20 μ) et laver la résine avec un volume d'eau égal à 20x le volume de résine. Rincer ensuite avec un volume d'HCl égal à dix fois celui de la résine.
- Mesurer le taux d'humidité résiduel de la résine par séchage 24h à 105°C.

A.2.2 Détermination de la teneur en acides humiques (AH), acides fulviques (AF) et carbone organique hydrophile (Hy) dans les solides

- Prise d'essai : 20g \pm 10%
- Placer la prise d'essai dans un flacon à centrifuger (bouteille de 250 mL) et acidifier avec HCl 1M jusqu'à un pH entre 1 et 2. Ajuster le volume à 200 mL avec HCl 0,1M (L/S = 10).
- Noter le volume total d'HCl (V6) ajouté.
- Agiter par retournement pendant 1h et centrifuger 30 minutes à 3000g
- Séparer le surnageant (AF, Hy, HON 1) du résidu solide. Noter le volume de liquide (V7) et conserver au frigo jusque traitement par la résine.

- Neutraliser le résidu solide restant dans le flacon par NaOH 1M jusqu'à un pH de 7. Ajouter ensuite du NaOH 0,1M (sous atmosphère d'azote) pour avoir un volume de 200 mL (L/S=10). Vérifier que le pH est > 12 (rajouter NaOH 1M si nécessaire) pour s'assurer d'une solubilité élevée des acides humiques.
- Agiter pendant une nuit

- Centrifuger
- Éliminer le surnageant dans une bouteille propre de 250 mL, noter le volume (V1)
- Acidifier le surnageant (précipitation des Acides Humiques) en ajoutant HCl 6M (noter le volume V2) sous agitation (puce magnétique) pour arriver à un pH de 1.

- Laisser la suspension reposer toute la nuit
- Centrifuger
- Séparer le surnageant (AF, Hy, HON 2), noter le volume V_8 , le mettre dans bouteille de 250 mL au frigo.
- Redissoudre les acides humiques restant dans la bouteille (AH) dans KOH 0,1 mol/l (noter le volume V_5) et analyser au TOC (\rightarrow COD AH)
- Filtrer les deux solutions (AF, Hy, HON 1 et 2) sur membrane 0,45 μ et analyser au TOC (COD AFHyHON)
- Transvaser 50 ml ($V_{4,i}$) de ces solutions filtrées dans des flacons distincts de 100 mL
- Ajouter dans chaque flacon 10g de résine DAX-8 humide (noter la masse exacte de résine $m_{DAX,i}$)
- Agiter pendant 1h, puis filtrer sur filtre 20 μ (Buchner)
- Analyser le carbone organique dissous (COD_{Hy 1+2})
- Afin de désorber les acides fulviques, transférer les 2 échantillons de résines dans des flacons de 50 mL, ajouter 20 mL de KOH 1M et agiter pendant 1h (extraction des AF). Répéter l'opération 4x. Le pH lors de l'extraction doit être au moins de 11 (on peut rajouter du KOH si nécessaire)
- Filtrer et recueillir les 4 fractions de KOH dans un flacon (4 fractions pour 2 échantillons initiaux), noter le volume total ($V_{9,10,i}$) et analyser le COD (COD_{Fai})

Réalisation de l'essai à blanc

Ajouter 10g de résine DAX-8 humide à 50 ml d'HCl 0,1 mol/l après avoir dosé le COD dans l'HCl

Laisser la résine se déposer pendant 5 min après 1h d'équilibrage par agitation continue, mesurer le COD dans la phase liquide.

A.3 Extraction des oxydes de fer et d'aluminium

A.3.1 ISO 12782-partie 1 : extraction des oxydes/hydroxydes de fer amorphes à l'acide ascorbique

- Tamiser l'échantillon à 2mm
- Déterminer la teneur en eau (séchage à 105°C)

- Préparer la solution d'extraction (cette solution ne se conserve pas)
 - 50 g de NaHCO_3 + 50g de citrate trisodique dihydraté $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, amener à 1 l avec de l'eau
 - Dégazer la solution à l'azote pendant 4h
 - Ajouter 20g d'acide (L+) ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
 - Dégazer pour avoir pH=8
- Peser exactement environ 10g M.S. et ajouter 200 mL de solution d'extraction
- Agiter par retournement 24h à T° amb
- Centrifuger 30 min à 3000g
- Filtrer le surnageant à 0,2 μm (filtre en acétate de cellulose) et acidifier à l' HNO_3
- Analyse du fer par ICP-AES et exprimer le résultat en mmol de fer par kg de sédiment

A.3.2 ISO 12782-partie 2 : extraction des oxydes/hydroxydes de fer cristallins avec le dithionite

- Tamiser l'échantillon à 2mm
- Déterminer la teneur en matière sèche
- Préparer la solution d'extraction :
 - 28,06 g d'acétate de sodium $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ + 60,40 de citrate trisodique $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 1 bécher, compléter à 1l avec de l'eau
 - Ajouter 50,30 g de dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
 - Ajuster le pH à 4,8 avec 25 à 40 mL d'acide acétique
 - Cette solution ne se conserve pas
- Prise d'essai de 10g de M.S., ajouter 200 mL de solution d'extraction
- Agiter pendant 3,5h à T=60°C.
- Laisser refroidir pendant 30 min
- Centrifuger 30 min à 3000g
- Filtrer le surnageant à 0,2 μm et acidifier l'échantillon pour analyse
- Analyser le Fer par ICP-AES

A.3.3 ISO 12782-partie 3 : extraction des oxydes d'aluminium avec l'acide oxalique

- Préparer la solution d'extraction :

- 16,13 g d'oxalate d'ammonium monohydraté $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 10,85g d'acide oxalique dihydraté $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, compléter à 1L avec de l'eau
- Mesurer le pH, il doit être à $3 \pm 0,1$
- Ajuster le pH si besoin avec de l'acide oxalique ou de l'oxalate 0,2 mol/L
- Prise d'essai de 10g de M.S.+ 200mL de solution
- Agiter par retournement pendant 4h dans l'obscurité ($T=20 \pm 1^\circ\text{C}$)
- Centrifuger 30 min à 3000g
- Filtrer à $0,2\mu\text{m}$, acidifier avec HNO_3
- Analyser l'Al à l'ICP-AES

A.3.4 Extraction des (hydr)oxydes de fer amorphes et cristallins par la méthode CBD (Mehra et Jackson, 1960)

- Préparer la solution d'extraction : 400 ml de citrate tri-sodique 0,3M + 50 ml de NaHCO_3 1M, Ajuster le pH à 7,3 avec de l'acide citrique (dissoudre de petites quantités à la fois).
 - Solution de citrate trisodique: 44,087 g de citrate tri-sodique dihydraté / 500 ml
 - NaHCO_3 1M : 8,4 g de NaHCO_3 /100 ml.
- Mettre en contact l'échantillon de sédiment et la solution d'extraction dans un tube ou flacon à centrifuger dans un rapport liquide/solide de 10
- Ajouter 2,5 g de dithionite de sodium (quantité pour 10g d'échantillon)
- Chauffer à 70°C (bain marie) pendant 4h
- Centrifuger
- Filtrer ($0,2 \mu\text{m}$)
- Minéraliser les solutions pour analyse du fer par ICP-AES.

A.4 Test de lixiviation en batch

L'essai consiste à mettre en contact une certaine quantité de sédiment (10g de M.S.) avec une solution lixiviante (ici de l'eau déminéralisée -100ml). La solution en contact avec le sédiment est régulièrement renouvelée (3 étapes successives de 24h -la manipulation est effectuée sur trois échantillons de sédiments)

- Tamiser le sédiment à 2mm

- Peser pour chaque essai 10 g de matière sèche (déterminer préalablement le taux d'humidité par séchage 24h à 105°C) et les placer dans un flacon à centrifuger en PTFE ou HDPE de 250 mL.
- Rajouter dans chaque flacon de l'eau ultrapure de manière à obtenir un rapport liquide sur solide L/S de 10.
- Laisser les flacons ouverts environ 20 minutes en agitant de temps en temps
- Mettre sous agitation (agitateur rotatif-10 rpm) durant 24h.
- Après 24h, mesurer le pH
- Centrifuger 15 minutes à 4500 rpm.
- Récupérer un maximum de lixiviat en veillant à ne pas remettre le sédiment en suspension.
- Rajouter à nouveau de l'eau ultrapure de manière à avoir un L/S égal à 10. Répéter le cycle trois fois en tout.
- Après récupération, chaque lixiviat est filtré à 0,45 μ (filtres seringues en nylon ou acétate de cellulose)
- Analyse des cations à l'ICP-AES après acidification à l'acide nitrique 5%.
- Analyse des anions par colorimétrie
- Analyse du carbone organique dissous par analyseur carbone.

A.5 Test de lixiviation en fonction du pH

A.5.1 Réalisation du test préliminaire pour évaluer le pouvoir tampon du sédiment

- Prise d'essai : 15g (+-10%) de matière sèche (sédiment tamisé à 2 mm)
- Rajouter de l'eau déminéralisée pour avoir un L/S=9. Noter le volume d'eau ajouté.
- Agiter pendant 1h, puis laisser reposer 10 min. Mesurer le pH.
- Ajouter une portion d'acide (HNO₃), agiter 30 min et mesurer le pH. Noter le volume ajouté, la concentration de l'acide et le pH.
- Continuer à ajouter de l'acide de façon à obtenir des points dans l'intervalle pH= 4-pH naturel (30 min d'agitation à chaque fois)
- Faire la même chose avec la base (NaOH) pour l'intervalle pH naturel-12

- Pour le pH=4 et le pH=12, attendre 24h avant de mesurer le pH pour ne pas sous-estimer la capacité de neutralisation acide (ou basique)

A.5.2 Réalisation du test

- Prises d'essai : 15g M.S. (+-10%) pour chaque pH fixé.
- Préparer la solution lixivante pour avoir un rapport L/S=10+-0,2. Solution lixivante= eau milliQ + quantité donnée de base ou d'acide (en fonction du résultat du test préliminaire)
- Rajouter la solution lixivante dans la bouteille en trois fois (t=0, t+30min, t+2h) en agitant (par retournement) entre chaque ajout. Mesurer le pH avant le 2^{ème} et le 3^{ème} ajout pour vérifier.
- Mesurer le pH directement dans la bouteille à t=44h (cesser l'agitation et laisser reposer 5min)
- Mesurer le pH final avant filtration (t=48h). Vérifier que l'écart entre le pH à t=44h et t=48h ne diffère pas de plus de 0,3 unités de pH. Si le pH a évolué, laisser l'équilibre s'établir plus longtemps.
- Laisser reposer 15 min (ou centrifuger)
- Filtrer à 0,45 µm,
- Acidifier si besoin les lixiviats avec HNO₃, pour l'analyse ICP-AES.
- Prévoir 20ml de filtrat non acidifié pour l'analyse TOC
- Laisser le reste non acidifié pour mesure au HACH (sulfates, chlorures)

Annexe B Techniques instrumentales utilisées

B.1 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES)

La spectrométrie à plasma par couplage inductif repose sur la mesure de l'émission de photons d'atome et ions excités dans un plasma de gaz rare, dans notre cas l'argon. La solution à analyser est envoyée dans une chambre de nébulisation à l'aide d'une pompe péristaltique. Une fraction du nuage de gouttelettes formé est envoyée dans le plasma où certains des atomes sont ionisés. Les électrons des ions et atomes sont excités par l'énergie du plasma (température de l'ordre de 6000 à 10 000K). Leur désexcitation mène à l'émission de photons de longueur d'onde spécifique à chaque élément chimique.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un ICP-OES de marque Thermoscientific, modèle IRIS Intrepid II. Ce type d'appareil permet une analyse en visée radiale et axiale, ce qui permet d'analyser les éléments majeurs et les éléments traces. L'appareil est étalonné avant chaque série de mesures dans une gamme de concentration correspondant aux analyses à réaliser. Pour le dosage simultané d'éléments majeurs et de traces, la gamme utilisée est en général de 0 à 50 mg.L⁻¹ (6 ou 7 étalons répartis sur toute la gamme). Les solutions étalons sont préparées à l'aide de mélange certifiés des différents éléments étudiés, dans de l'acide nitrique de concentration correspondant à celle des échantillons. Lorsque les concentrations dépassent la gamme de calibration, une dilution est effectuée pour rester dans la gamme linéaire.

Pour les éléments trace étudiés, les limites de détection et de quantification « instrumentales » sont déterminées en calculant l'écart-type de 10 mesures successives d'un standard de calibration de concentration égale à 10 µg L⁻¹. Cet écart-type est multiplié par trois pour obtenir la limite de détection et par 10 pour obtenir la limite de quantification.

La présence de quantités trop importantes de carbone organique dissous dans les solutions à analyser ($>10-15 \text{ mg.L}^{-1}$ de COD) ne convient pas à l'appareil utilisé dans ses conditions standards de fonctionnement (instabilité du plasma, formation de suie en quantité très importante sur la torche, ce qui altère les limites de détection, ...). En pratique, de telles concentrations en carbone organique ont été rencontrés dans les lixiviats à certains pH, ou lors de l'utilisation de solution d'extraction organique. Dans ces cas, les échantillons à analyser ont été préalablement minéralisés en suivant le protocole ci-dessous :

Protocole de minéralisation

- Prélever 25 ml de solution à minéraliser dans un bêcher
- Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré et 5 ml d' H_2O_2 .
- Laisser reposer jusqu'à l'arrêt de toute réaction visible
- Placer le bêcher sur plaque chauffante sous hotte et chauffer à ébullition pour évaporer (\rightarrow jusque 5-10 ml)
- Couvrir le bêcher d'un verre de montre et chauffer « à reflux » pendant 25 min.
- Continuer à chauffer et ajouter de l'acide si nécessaire. La solution doit être claire et ne plus changer d'apparence.
- Laisser refroidir
- Transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 25 ml et mettre au trait.
- Stocker au frigo jusqu'à l'analyse ICP.

B.2 Analyseur de carbone et calcimétrie

Le TOC-mètre utilisé pour doser le carbone organique dissous est le TOC-VCSH de la firme SHIMADZU. En plus du carbone total et inorganique sur des échantillons liquides, le matériel disponible au laboratoire permet de doser le carbone total et inorganique sur des échantillons solides à l'aide du module SSM-5000A.

Son principe d'utilisation est le suivant : l'échantillon est aspiré par un fin capillaire et envoyé dans un four à haute température (680°C), contenant un catalyseur en platine. Le carbone organique est décomposé en CO_2 . Le produit de la combustion transporté par le gaz vecteur (O_2) est alors détecté par une cellule infrarouge non dispersive. Ce CO_2 détecté génère alors un pic dont la surface est proportionnelle à la teneur en carbone. Pour l'analyse du carbone

inorganique, l'échantillon est simplement acidifié et purgé, le CO₂ désorbé de la solution est analysé de la même façon que dans le cas du carbone total. Le carbone organique total est déterminé par différence entre le carbone total et le carbone inorganique.

L'appareil est calibré à partir d'une solution de biphtalate de potassium pour le carbone total, et de bicarbonate et carbonate de sodium pour le carbone inorganique. La gamme « standard » de concentrations s'étend de 1 à 1000 mg L⁻¹ de carbone. Les dilutions sont réalisées automatiquement par l'appareil à partir de la solution mère.

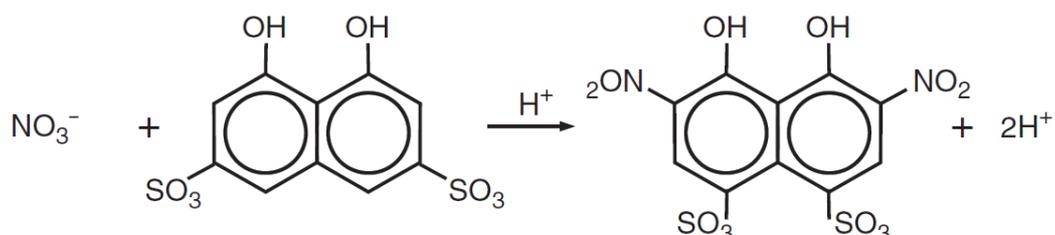
Pour les échantillons solides, le carbone total est déterminé suite à la combustion à 900°C de l'échantillon solide placé dans une nacelle en céramique. Les gammes de mesure s'étendent de 0,1 à 30 mg de carbone. La masse d'échantillon est adaptée afin de rester dans cette gamme de mesure. La calibration est réalisée à l'aide d'échantillons solides de biphtalate de potassium (exactement 47% de C).

Comme spécifié dans le corps de ce document, le carbone inorganique en phase solide a été déterminé par calcimétrie. Le principe du calcimètre est donné dans le texte principal de ce document.

B.3 Spectrophotométrie UV-visible (HACH DR-2800)

L'analyse des anions présents dans les lixiviats a été réalisée par spectrophotométrie UV-visible à l'aide d'un appareil de la marque HACH (modèle DR-2800). Les méthodes employées pour les différents dosages sont mises au point par le fournisseur et fournies avec les kits de réactifs nécessaires. L'appareil est calibré en usine.

Pour les **nitrates**, la méthode 344N a été utilisée. L'échantillon à analyser est introduit dans un tube contenant de l'acide sulfurique. Le mélange échantillon/acide est utilisé pour régler le zéro de l'appareil. De l'acide chromotrope est alors ajouté et après réaction durant cinq minutes, l'absorbance est mesurée à 410 nm. Les nitrates réagissent avec l'acide chromotrope suivant la réaction ci-dessous pour former un composé jaune.



Pour les **sulfates**, la méthode employée est la LCK 153 ou 353 en fonction des concentrations en SO_4^{2-} des échantillons. Les sulfates réagissent avec une solution de chlorure de baryum pour former du sulfate de baryum très peu soluble. La turbidité de la solution permet alors de doser la concentration en sulfates.

Les **chlorures** sont analysés à l'aide la méthode au thiocyanate mercurique. Dans cette méthode, les ions chlorures réagissent avec le thiocyanate mercurique et forment du chlorure de mercure, en libérant le thiocyanate. Ce dernier réagit à son tour avec des ions ferriques pour former un complexe orangé, dont l'absorbance est mesurée à 455nm.

Annexe C Base de données utilisée pour la modélisation

La base de données utilisée dans le cadre de ce travail est la base de données Minteq.dat fournie avec le logiciel PHREEQC. Des ajouts ont été effectués, ils sont listés dans le tableau C.1. La base de données complète est reprise dans l'annexe électronique de ce manuscrit.

Tableau C.1: Réactions et constantes ajoutées à la base de données MINTEQ

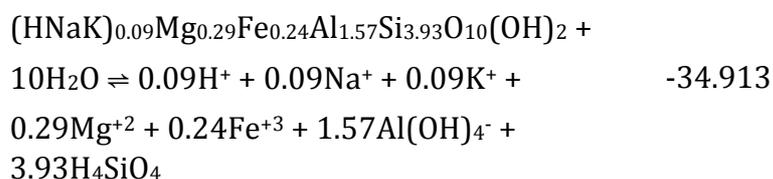
Réaction comme définie dans la base de données	log_k	Source
<i>"Solution species"</i>		
$H^+ + Co^{+2} + 0.25 O_2 \rightleftharpoons Co^{+3} + 0.5 H_2O$	-11.4845	
$2 H_2O + Co^{+2} \rightleftharpoons Co(OH)_2 + 2 H^+$	-18.8	
$4 H_2O + Co^{+2} \rightleftharpoons Co(OH)_4^{-2} + 4 H^+$	-45.7803	
$H_2O + 2 Co^{+2} \rightleftharpoons Co_2OH^{+3} + H^+$	-11.2	
$4 H_2O + 4 Co^{+2} \rightleftharpoons Co_4(OH)_4^{+4} + 4 H^+$	-30.3803	Llnl.dat [1]
$Co^{+2} + Cl^- \rightleftharpoons CoCl^+$	0.1547	
$NO_3^- + Co^{+2} \rightleftharpoons CoNO_3^+$	0.2000	
$SO_4^{-2} + Co^{+2} \rightleftharpoons CoSO_4$	0.0436	
$2 H_2O + Co^{+2} \rightleftharpoons HCoO_2^- + 3 H^+$	-21.243	

"Equilibrium phases"

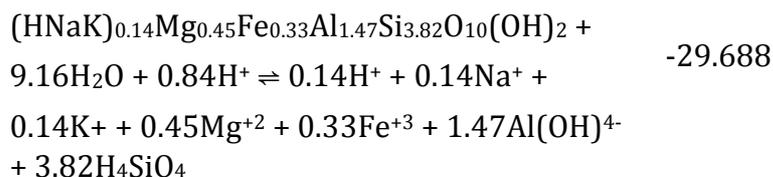
Adularia	-20.573	
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$		
Basaluminite	22.7	
$\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Al}^{+3} + \text{SO}_4^{-2} + 10\text{H}_2\text{O}$		
Beidellite	-45.272	
$(\text{NaKMg}_{0.5})_{0.11}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0.11\text{Na}^+ + 0.11\text{K}^+ + 0.055\text{Mg}^{+2} + 2.33\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3.67\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+$		
		Wateq4f.dat [2]
Chlorite7A	71.752	
$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$		
Chlorite14A	68.38	
$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$		
CoFe ₂ O ₄	0.8729	
$+ 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{+2} + 2\text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$		
CoSO ₄	2.8996	
$\rightleftharpoons \text{Co}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$		
CoSO ₄ (Co(OH) ₂) ₃	33.2193	Llnl.dat [1]
$+ 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SO}_4^{-2} + 4\text{Co}^{+2} + 6\text{H}_2\text{O}$		
CoSO ₄ :6H ₂ O	-2.3512	
$\rightleftharpoons \text{Co}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 6\text{H}_2\text{O}$		
CoSO ₄ :H ₂ O	-1.2111	
$\rightleftharpoons \text{Co}^{+2} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{-2}$		
Illite		
$\text{K}_{0.6}\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 11.2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0.6\text{K}^+ + 0.25\text{Mg}^{+2} + 2.3\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1.2\text{H}^+$		
	-40.267	Phreeqc.dat [3]
Fe(OH) ₂ .7Cl _{0.3}	-3.040	
$+ 2.7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + 2.7\text{H}_2\text{O} + 0.3\text{Cl}^-$		
Jarosite		
$(\text{K}_{0.77}\text{Na}_{0.03}\text{H}_{0.2})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5.8\text{H}^+ \rightleftharpoons 0.77\text{K}^+ + 0.03\text{Na}^+ + 3\text{Fe}^{+3} + 2\text{SO}_4^{-2} + 6\text{H}_2\text{O}$		
	-9.83	Wateq4f.dat [2]
Jurbanite	-3.230	



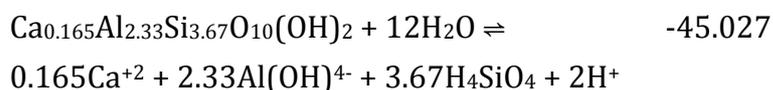
Montmorillonite-BelleFourche



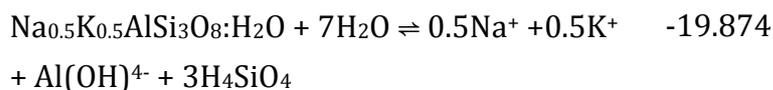
Montmorillonite-Aberdeen



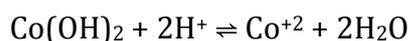
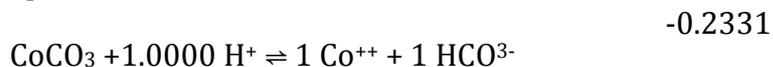
Montmorillonite-Ca



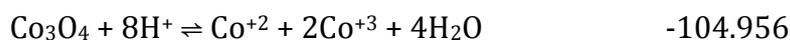
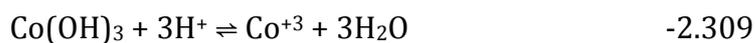
Phillipsite



Sphaerocobaltite



Llnl.dat [1]



"Exchange species" (échange d'ions comme implémenté dans PHREEQC)

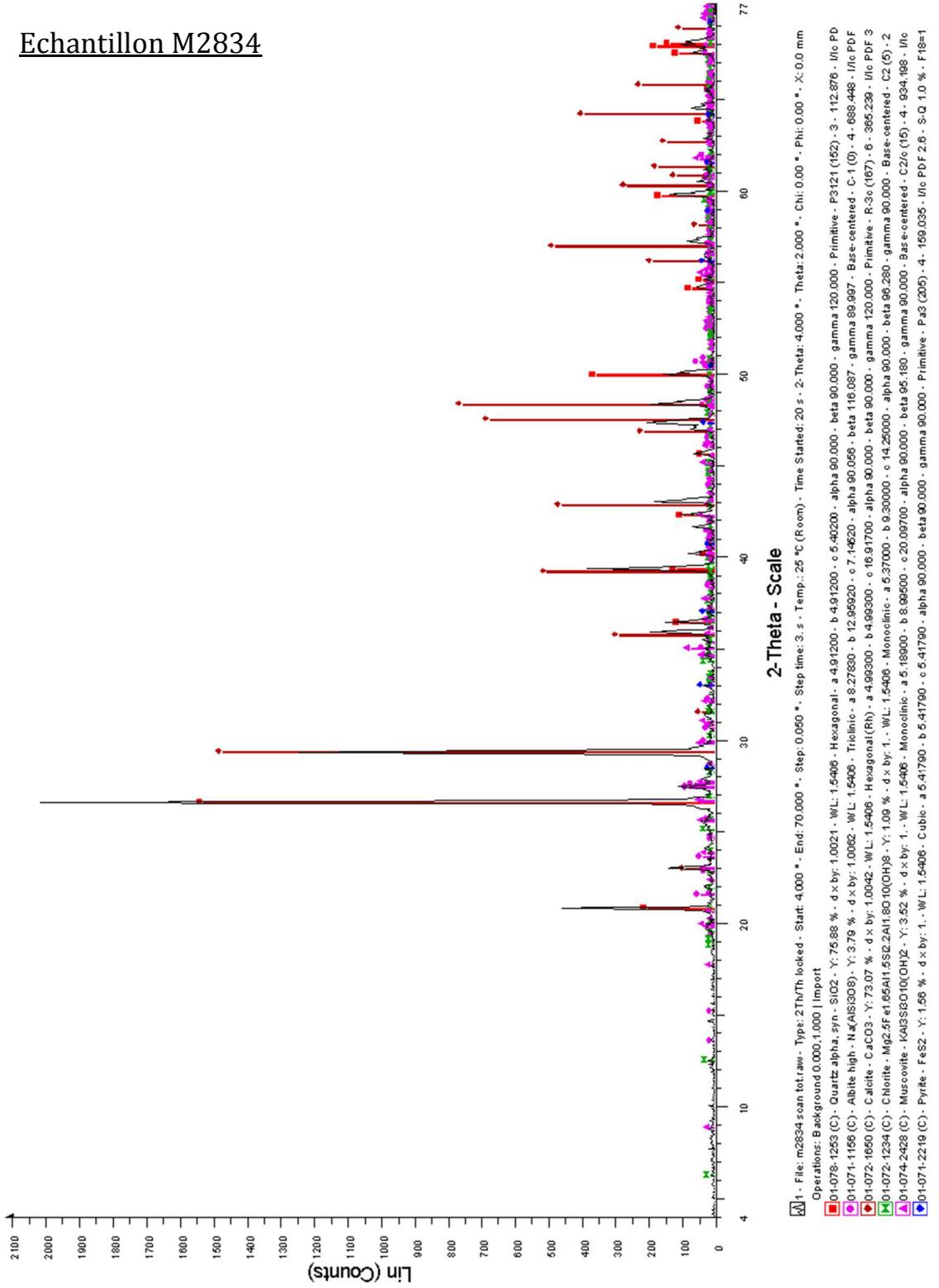
Phreeqc.dat [3]
from Appelo and Postma [4]

$\text{Mg}^{+2} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{MgX}_2$	0.6
$\text{Mn}^{+2} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{MnX}_2$	0.52
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{FeX}_2$	0.44
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{CuX}_2$	0.6
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{ZnX}_2$	0.8
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{CdX}_2$	0.8
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{PbX}_2$	1.05
$\text{Al}^{+3} + 3\text{X}^- \rightleftharpoons \text{AlX}_3$	0.67

Annexe D Résultats détaillés

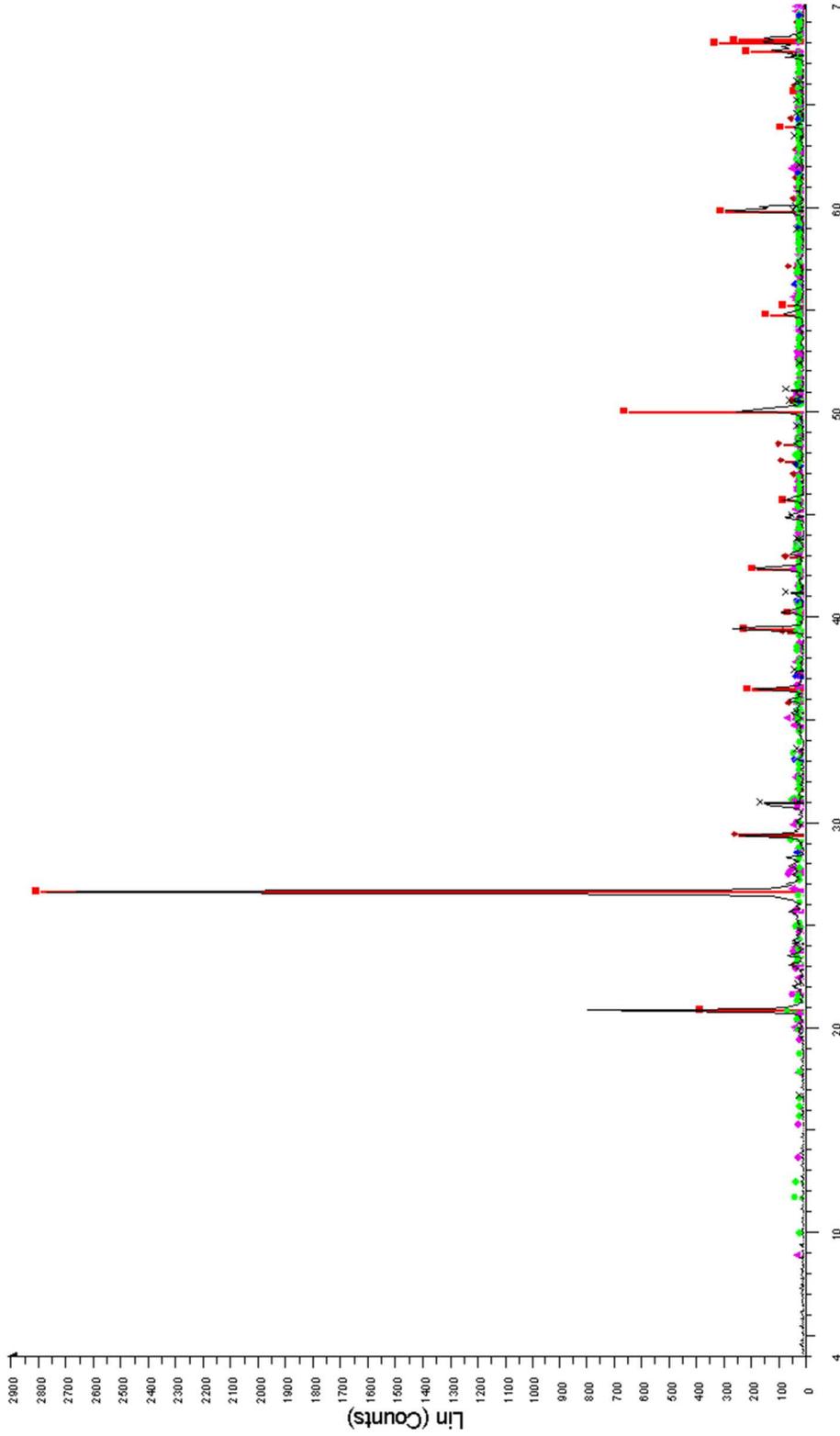
D.1 Spectres DRX des trois échantillons

Echantillon M2834



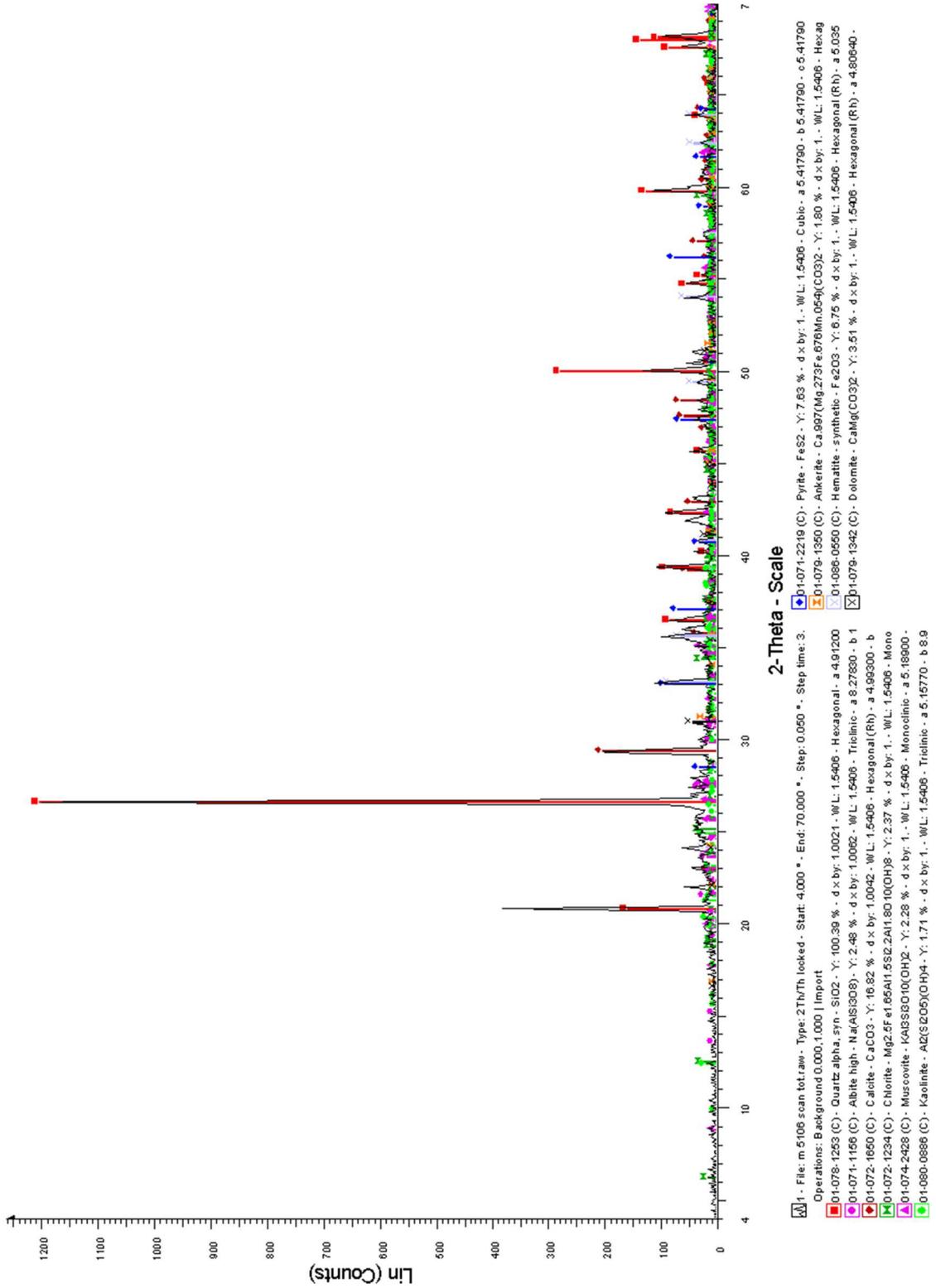
Echantillon M4837

1



Echantillon M5106

1



D.2 Lixiviation en batch à l'eau déminéralisée

Les tableaux D.1 à D.6 présentent le détail du relargage des ETM lors des trois étapes du test d'éluion préconisé par l'AGW du 30.11.1995 sur les trois sédiments étudiés. Les concentrations relarguées des autres ions sont également présentées pour information.

Tableau D.1: Quantités relarguées d'ETM et pH mesuré lors des trois étapes du test d'éluion et cumul des quantités relarguées, pour l'échantillon M2834

mg kg ⁻¹	M2834			Quantités lixiviées cumulées
	Etape 1	Etape 2	Etape 3	
Cd	0,037±0,006	0,013±0,002	0,014±0,003	0,07 ± 0,01
Co	0,17±0,01	0,039±0,003	0,032±0,005	0,24 ± 0,01
Cr	<0,045	<0,045	0,068±0,002	0,068 ± 0,002
Cu	0,064±0,006	0,054±0,006	0,11±0,02	0,23 ± 0,03
Ni	0,40±0,03	0,252±0,006	0,35±0,06	1,00 ± 0,06
Pb	<0,063	0,063	0,5±0,1	0,5 ± 0,1
Zn	2,81±0,04	0,9±0,1	1,0±0,3	4,8 ± 0,4
pH	7,6	7,8	8,0	

Table D.2: Quantités relarguées en ions majeurs lors des trois étapes du test d'éluion pour l'échantillon M2834

mg kg ⁻¹	M2834		
	Etape 1	Etape 2	Etape 3
Ca	3425	728	263
Mg	131	28	12
Al	<0,246	<0,246	<0,246
Fe	<0,093	<0,093	4
K	28	7	4
Na	4	0,5	<LD
Si	17	14	17
SO₄²⁻	5920	1170	107
Cl⁻	27	3	10
NO₃⁻	19	13	11

Table D.3 : Quantités relarguées d'ETM et pH mesuré lors des trois étapes du test d'éluion et cumul des quantités relarguées, pour l'échantillon M4837

mg kg⁻¹	M4837			Quantités lixiviées cumulées
	Etape 1	Etape 2	Etape 3	
Cd	<0,036	<0,036	<0,036	<0,036
Co	<0,036	<0,036	<0,036	<0,036
Cr	<0,045	0,047±0,002	<0,045	0,047 ± 0,002
Cu	0,077±0,007	0,7±0,5	1,2±0,4	2,0 ± 0,7
Ni	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039
Pb	0,063	0,72±0,02	1,4±0,2	2,1 ± 0,2
Zn	< 0,039	1,20±0,03	3,0±0,6	4,2 ± 0,6
pH	8,1	8,64	8,9	

Table D.4: Quantités relarguées en ions majeurs lors des trois étapes du test d'éluion pour l'échantillon M4837

mg kg⁻¹	M4837		
	Etape 1	Etape 2	Etape 3
Ca	392	156	153
Mg	49	21	23
Al	0,331	4	6
Fe	0,264	14	22
K	14	4	19
Na	n.d.	n.d.	n.d.
Si	22	19	18
SO₄²⁻	n.d.	n.d.	n.d.
Cl⁻	n.d.	n.d.	n.d.
NO₃⁻	n.d.	n.d.	n.d.

Table D.5 : Quantités relarguées d'ETM et pH mesuré lors des trois étapes du test d'éluion et cumul des quantités relarguées, pour l'échantillon M5106

mg kg⁻¹	M5106			Quantités lixiviées cumulées
	Etape 1	Etape 2	Etape 3	
Cd	<0,036	<0,036	<0,036	<0,036
Co	<0,036	<0,036	<0,036	<0,036
Cr	0,120 ± 0,006	0,094 ± 0,003	0,109 ± 0,002	0,32 ± 0,01
Cu	0,045 ± 0,003	0,041 ± 0,004	0,049 ± 0,003	0,14 ± 0,01
Ni	<0,039	<0,039	<0,039	<0,039
Pb	0,048 ± 0,005	0,08 ± 0,03	0,178 ± 0,005	0,31 ± 0,03
Zn	0,95 ± 0,01	0,58 ± 0,07	0,77 ± 0,02	2,31 ± 0,07
pH	8,2	8,1	8	

Table D.6 : Quantités relarguées en ions majeurs lors des trois étapes du test d'éluion pour l'échantillon M5106 (n.d. :non déterminé)

mg kg⁻¹	M5106		
	Etape 1	Etape 2	Etape 3
Ca	750	276	153
Mg	173	45	22
Al	0,7	1	1,7
Fe	0,09	0,2	0,9
K	90	38	24
Na	90	26	14
Si	n.d.	n.d.	n.d.
SO₄²⁻	n.d.	n.d.	n.d.
Cl⁻	n.d.	n.d.	n.d.
NO₃⁻	n.d.	n.d.	n.d.

D.3 Lixiviation en fonction du pH

D.3.1 Echantillon M2834

Essai 1-M2834

<u>pH</u>	<u>Al (mg/kg)</u>	<u>Ca (mg/kg)</u>	<u>Fe (mg/kg)</u>	<u>Mg (mg/kg)</u>	<u>Mn (mg/kg)</u>	<u>Si (mg/kg)</u>	<u>DOC (mg/kg)</u>	<u>SO4 mg/kg</u>	<u>NO3 - mg/kg</u>	<u>Cl- mg/kg</u>
2,22	1522	126153	1095	1255,4	347,6	1326	400	10995		8
3,16	1258	127383	600	1195,9	273,8	1126	306	8801		4
4,03	567	126479	253	981,5	206,3	674	282	9388		4
5,69	1	46483	1,4	307,9	34,9	75	0	9403		14
7,53	0,2	3368	1,9	115,8	0,08	19	84	7400	86	11
8,48	2	2929	7,7	84,5	0,2	20	132	8774	73	5
9,15	10	2568	12	33,4	0,2	21	148	7782	82	10
10,29	62	1491	11	1,8	0,03	15	479	8189	60	26
12,03	179	219	19	1,9	0,09	58	1272	9198	49	

Essai 2-M2834

<u>pH</u>	<u>Al (mg/kg)</u>	<u>Ca (mg/kg)</u>	<u>Fe (mg/kg)</u>	<u>Mg (mg/kg)</u>	<u>Mn (mg/kg)</u>	<u>Si (mg/kg)</u>	<u>DOC (mg/kg)</u>
2,04	2812	150548	1495	962,1	424,7	599	117
3,2	1656	-	587	918,8	202,5	-	285
5,09	-	130146	2,2	547,3	128,5	0,000	0
5,15	11	-	1,9	538,8	127,3	0,000	17
5,59	0,6	46398	0,03	266,6	38,3	120	0
7,49	1,7	4026	1,4	95,3	0,226	27	198
8,5	2,7	3507	0,5	73,2	0,030	13	199
9,18	7,2	3156	0,3	24,7	0,016	8	185
10,28	51	2162	0,5	1,4	0,038	12	312
12,02	295	284	3,9	0,4	0,041	4	650

Essai 3-M2834							
pH	Al (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Si (mg/kg)	DOC (mg/kg)
1,33	3222	145380	4970	975,5	275,5	1022	747
2,14	2795	-	1415	961,0	431,7		209
2,6	2225	146789	812	906,5	238,0	895	116
5,23	3	118069	0,4	538,8	106,3	0	69
5,61	0,5	40667	0,03	262,7	38,6	97	0
7,4	1,5	3955	3,1	102,7	0,15	15	293
8,52	2,1	3521	2,7	69,8	0,0	12	151
9,14	7,4		0,4	24,2	0,02	9	196
10,29	48	2126	0,4	1,4	0,02	14	345
12,05	297	291	3,5	0,2	0,02	46	711

Essai 1-M2834							
pH	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
2,22	5,13	27,75	3,18	40,97	12,47	268,48	724,59
3,16	4,84	17,77	1,34	23,85	10,08	91,74	671,06
4,03	4,46	11,57	0,14	6,92	8,17	34,77	619,77
5,69	1,36	1,84	0,02	0,34	2,89	0,33	230,66
7,53	0,02	0,02	0,02	0,12	0,08	0,10	2,27
8,48	0,01	0,07	0,02	0,50	0,05	0,10	0,90
9,15	0,01	0,02	0,02	0,50	0,05	0,10	0,71
10,29	0,01	0,02	0,02	3,71	0,19	0,10	0,75
12,03	0,03	0,13	0,02	12,97	0,75	0,64	3,23

Essai 2-M2834

pH	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
2,04	8,05	32,78	5,42	64,03	11,66	415,36	923,29
3,2	7,13	17,80	1,73	32,34	15,80	187,36	805,99
5,09	4,86	4,50	0,02	0,89	7,55	1,75	486,28
5,15	5,30	5,05	0,02	0,88	4,39	0,65	502,20
5,59	2,11	1,21	0,02	0,39	2,14	0,17	160,52
7,49	0,13	0,03	0,02	0,15	0,06	0,52	5,35
8,5	0,05	0,02	0,02	0,13	0,03	0,20	1,30
9,18	0,03	0,00	0,02	1,01	0,03	0,17	0,85
10,28	0,02	0,01	0,07	3,71	0,15	0,17	1,15
12,02	0,03	0,07	0,20	12,13	0,58	0,75	2,35

Essai 3-M2834

pH	Cd (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
1,33	8,59	32,17	10,47	71,06	24,48	516,30	965,98
2,14	8,84	31,24	5,06	60,87	23,00	439,34	972,66
2,6	7,14	25,42	3,27	49,06	10,62	285,58	818,88
5,23	4,64	3,16	0,02	0,87	6,96	1,17	444,53
5,61	1,73	1,18	0,02	0,42	1,99	0,17	147,90
7,4	0,10	0,02	0,02	0,12	0,05	0,45	3,98
8,52	0,04	0,02	0,02	0,11	0,03	0,49	1,18
9,14	0,03	0,02	0,02	1,06	0,03	0,40	0,95
10,29	0,02	0,02	0,02	3,60	0,13	0,22	0,69
12,05	0,02	0,08	0,21	12,21	0,56	0,66	2,20

D.3.2 Echantillon M4837

Essai 1-M4837 (mg kg ⁻¹)										
pH	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	COD	SO4 ⁻	NO3 ⁻	Cl ⁻
1,06	1360		4379	8825,9	358,3	1119	273			
3,15	879		829	8814,3	412,4	1149	0	1350		24
4,47	169		519	7528,1	418,3	703	23			
4,57	140		394	6340,1	396,7	590	0	1520		
5,37	2		0	571,9	174,9	247	0			
5,45	0		0	334,8	133,1	187	0	1250		
5,49	0		0	298,0	121,2	170	0			
6,09	0	5793	0	156,2	28,4	81	0			
6,39	0	3409	0	132,8	11,4	63	0	1200		
7,97	0	505	0	63,1	0,0	31	30	1090	35	32
8,72	0	346	1	42,6	0,1	26	74	1060		
9,65	1	150	2	8,0	0,0	27	44			
10,57	34	43	46	6,2	0,9	62	114	685		
12,22	153	181	92	28,1	5,9	205	291	893	26	

Essai 2-M4837 (mg kg ⁻¹)										
pH	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	COD			
0,93	986		3668	10093,2	356,0	43	202			
1,96	778		1125	9654,1	330,7	39	55			
4,49	204		426	14104,9	333,6	650	0			
6,68	1	3115	0	122,7	8,8	47	0			
5,75	130		0	406,4	114,0	177	0			
7,95	0	418	0	48,2	0,1	22	40			
8,88	4	343	5	49,7	1,0	2	47			
10,01	13	84	22	5,3	0,4	5	106			
10,78	57	51	82	10,0	1,2	1	152			
12,19	116	42	64	6,2	1,8	80	346			

Essai 3-M4837 (mg kg⁻¹)

<u>pH</u>	<u>Al</u>	<u>Ca</u>	<u>Fe</u>	<u>Mg</u>	<u>Mn</u>	<u>Si</u>	<u>COD</u>
0,94	1265		4528	21837,1	351,7	62	268
2,33	793		797	17645,4	276,8	66	88
4,54	178		380	13901,8	293,2	559	15
5,75	1		0	301,0	99,6	160	0
6,67	0	3674	0	95,7	6,8	39	10
8,06	0	332	0	35,1	0,0	17	34
9,04	0	146	1	14,2	0,1	0	40
10,22	4	61	6	3,2	0,2	22	78
11,03	23	30	21	3,6	0,4	1	149
12,5	82	18	21	2,1	0,5	86	281

Essai 1-M4837 (mg kg ⁻¹)							
pH	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1,06	2,40	2,77	9,70	54,42	9,20	121,52	431,16
3,15	2,63	2,82	2,91	53,11	7,58	38,83	482,70
4,47	2,67	2,68	0,33	27,09	7,31	2,87	486,14
4,57	2,78	1,75	0,20	25,94	6,83	2,37	476,83
5,37	2,10	0,75	0,06	2,18	3,98	0,00	284,71
5,45	1,61	0,43	0,04	1,79	3,37	0,00	233,85
5,49	1,45	0,33	0,05	1,64	3,21	0,00	217,99
6,09	0,24	0,01	0,01	0,31	1,38	0,00	62,86
6,39	0,05	0,00	0,01	0,21	0,76	0,00	27,03
7,97	0,01	0,00	0,04	0,10	0,20	0,00	0,65
8,72	0,00	0,00	0,00	0,15	0,04	0,00	0,30
9,65	0,00	0,00	0,00	0,54	0,02	0,01	0,14
10,57	0,00	0,02	0,82	2,09	1,70	1,60	3,91
12,22	0,02	0,01	0,61	9,43	1,69	11,37	32,78

Essai 2-M4837 (mg kg ⁻¹)							
pH	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,93	2,13	1,94	8,11	42,16	5,25	87,67	372,14
1,96	2,17	1,66	3,88	38,72	4,40	77,78	359,97
4,49	2,27	1,50	0,43	18,72	4,07	2,14	367,45
6,68	0,07	0,01	0,07	0,20	0,35	0,00	16,81
5,75	0,81	0,30	0,01	0,86	1,95	0,00	159,59
7,95	0,00	0,00	0,02	0,12	0,01	0,00	0,31
8,88	0,01	0,00	0,05	0,24	0,03	0,22	1,04
10,01	0,01	0,00	0,13	0,94	0,05	0,57	1,41
10,78	0,03	0,02	0,30	2,08	0,24	2,10	4,94
12,19	0,04	0,02	0,31	6,86	0,10	1,59	4,53

Essai 3-M4837 (mg kg ⁻¹)							
pH	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,94	2,23	2,01	8,32	44,69	5,48	98,22	377,85
2,33	1,76	1,34	2,50	32,58	3,65	50,00	302,92
4,54	1,86	1,30	0,36	15,84	3,52	1,70	320,91
5,75	0,66	0,26	0,00	0,77	1,52	0,00	143,09
6,67	0,05	0,00	0,00	0,12	0,22	0,00	14,60
8,06	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,19
9,04	0,01	0,00	0,00	0,06	0,02	0,01	0,32
10,22	0,01	0,00	0,00	0,46	0,01	0,14	0,91
11,03	0,01	0,01	0,01	0,92	0,03	0,42	2,22
12,5	0,02	0,00	0,05	4,16	0,03	0,38	1,65

D.3.3 Echantillon M5106

Essai 1-M5106 (mg kg ⁻¹)										
pH	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	COD	SO4 ⁻	NO3 ⁻	Cl ⁻
1,28	2735	19575	5123	2855,2	319,8	109	368	5487		
3,12	5201	37473	2837	4866,9	878,8	248	158			
3,52	3332	34502	1203	2963,2	827,2	1183	0			
3,87	1556	10098	811	2087,6	508,2	454	138	4894		15
5,21	33	10396	2	627,8	234,4	260	0			
5,51	4	10575	0	571,1	177,5	262	0	5423		
6,38	0	5372	0	394,2	21,7	117	0			
6,72	0	3910	0	371,8	11,9	89	17	4510		
7,94	1	1774	1	232,0	0,3	35	53	4276	35	31
8,62	16	1138	10	213,2	0,2	32	80			
9,12	1	776	0	102,5	0,0	29	61	4184		28
10,26	13	271	19	13,5	1,4	31	135			
11,35	38	48	16	1,9	0,2	115	224			
11,85	110	73	28	12,2	0,7	225	350	2748	25	

Essai 2-M5106 (mg.kg-1)

pH	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	COD
1,12	4641	59140	9068	5494,0	528,5	191	307
2,59	4659	55332	5308	5548,2	548,6	135	114
3,82	2332	47220	1631	2360,0	518,1	49	45
4,99	183	40263	254	1161,5	413,1	507	59
6,29	0	10434	0	492,9	104,8	161	0
7,02	0	3496	0	300,3	15,3	75	25
8,31	1	1022	1	146,7	0,2	15	55
8,86	1	683	1	92,8	0,1	15	61
9,27	1	455	0	46,7	0,1	16	66
10,61	10	105	8	2,8	0,3	33	166
11,88	135	68	39	10,4	1,1	29	385

Essai 3-M5106 (mg.kg-1)

pH	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Si	COD
0,98	7353	62235	14271	7398,2	918,8	224	347
2,23	2404	68824	8902	7172,3	544,0	64	130
3,75	3236	58982	2427	3171,5	542,1	58	41
4,96	163	45734	222	1573,6	413,7	477	23
6,75	5	8629	7	411,7	52,0	121	15
6,99	1	4882	0	314,6	15,2	76	24
8,35	3	1272	0	145,3	0,3	44	45
8,92	2	551	1	93,9	0,1	12	51
9,42	3	391	1	44,0	0,1	13	71
10,75	12	73	8	1,6	0,1	40	154
12,16	128	21	25	2,9	0,4	14	339

Essai 1-M5106 (mg kg ⁻¹)							
pH	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1,28	4,61	1,08	41,09	21,83	5,30	1113,38	3873,94
3,12	9,74	1,54	42,36	40,12	7,67	1412,46	8157,02
3,52	10,72	1,54	10,58	28,97	6,77	786,35	7553,46
3,87	9,30	1,12	3,30	13,84	5,47	343,41	6518,56
5,21	3,63	0,36	0,00	0,17	2,51	2,81	3615,12
5,51	2,77	0,22	0,00	0,18	1,84	1,39	2206,13
6,38	0,34	0,02	0,00	0,06	0,42	0,13	189,25
6,72	0,13	0,02	0,00	0,06	0,15	0,07	74,80
7,94	0,11	0,02	0,00	0,06	0,56	0,12	2,98
8,62	0,02	0,02	0,00	0,24	0,03	3,78	23,10
9,12	0,00	0,02	0,00	0,10	0,02	0,07	0,08
10,26	0,01	0,02	0,00	1,27	1,00	2,82	12,03
11,35	0,02	0,02	0,00	4,20	0,95	0,75	4,44
11,85	0,02	0,02	0,25	6,69	0,92	1,76	7,84

Essai 2 -M5106 (mg kg ⁻¹)							
pH	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1,12	6,22	2,19	57,26	28,93	9,16	1894,67	8498,50
2,59	6,68	1,49	48,57	29,15	6,53	1730,45	7977,47
3,82	7,05	1,14	6,27	12,39	4,79	658,86	7078,47
4,99	4,69	0,76	0,22	0,17	3,32	17,16	4325,42
6,29	0,53	0,12	0,00	0,04	0,86	0,39	625,62
7,02	0,08	0,03	0,00	0,04	0,19	0,18	73,50
8,31	0,00	0,02	0,00	0,04	0,05	0,12	1,64
8,86	0,00	0,02	0,00	0,03	0,05	0,11	0,84
9,27	0,00	0,02	0,01	0,06	0,05	0,03	0,35
10,61	0,01	0,02	0,05	0,77	0,06	0,49	3,58
11,88	0,15	0,03	0,42	3,96	0,21	4,43	17,00

Essai 3-M5106 (mg kg ⁻¹)							
pH	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,98					0,00	2486,89	9567,64
2,23	7,15	1,59	54,01	29,89	6,56	2288,15	
3,75	8,18	1,31	6,45	10,57	5,15	778,26	9207,15
4,96	5,26	0,92	0,39	0,18	3,83	17,00	5227,96
6,75	0,36	0,09	0,13	0,07	0,53	0,66	321,23
6,99	0,09	0,04	0,09	0,05	0,20	0,21	81,76
8,35	0,00	0,02	0,13	0,08	0,04	0,13	1,64
8,92	0,00	0,02	0,13	0,09	0,04	0,12	0,62
9,42	0,00	0,02	0,17	0,10	0,04	0,11	0,31
10,75	0,09	0,02	0,16	0,99	0,06	0,50	1,31
12,16	0,18	0,03	0,48	4,78	0,10	3,13	9,17

Annexe E Exemple de fichier d'entrée pour les simulations du relargage en fonction du pH

DATABASE D:\Fichiers phreeqc\database\M4837\minteq modif M4837
b.txt

#le calcul de l'équilibre va fournir le nombre de moles des phases minérales initialement présentes. « dissolve_only » signifie que ces phases ne peuvent que se dissoudre et ne seront donc pas présentes dans l'assemblage initial. Elles ont été laissées par simplicité d'implémentation du fichier.

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Adularia 0 0
  Al(OH)3(a) 0 0
  Albite 0 0
  Albite(low) 0 0
  Alunite 0 0 dissolve_only
  Anhydrite 0 0
  Beidellite 0 0
  Bianchite 0 0
  Bixbyite 0 0
  Boehmite 0 0
  Brucite 0 0
  Calcite 0 0
  Cd(OH)2(A) 0 0
  Cd(OH)2(C) 0 0
  Cerrusite 0 0
  Chalcedony 0 0
  Chloritel4A 0 0 dissolve_only
  Chlorite7A 0 0 dissolve_only
  Co(OH)2 0 0
  Co(OH)3 0 0
  Co3O4 0 0
  CoO 0 0
  Cr(OH)2 0 0
  Cr(OH)3(A) 0 0
  Cr(OH)3(C) 0 0
  Cr2O3 0 0
  CrBr3 0 0
  CrCl2 0 0
```

CrCl3	0	0	
CrMetal	0	0	
CrO3	0	0	
Cristobalite	0	0	
Cu(OH)2	0	0	
Cu2(OH)3NO3	0	0	
Cu2SO4	0	0	
CuCO3	0	0	
CuSO4	0	0	
Dioptase	0	0	
Dolomite	0	0	
Dolomite(d)	0	0	
Epsomite	0	0	
Fe(OH)3(a)	0	0	
Ferrihydrite	0	0	
Gibbsite	0	0	dissolve_only
Gibbsite(C)	0	0	
Gypsum	0	0	
Hausmannite	0	0	
Illite	0	0	
Jarosite-H	0	0	dissolve_only
Jarosite-K	0	0	dissolve_only
Magnesite	0	0	
Malachite	0	0	
Manganite	0	0	
Mn2(SO4)3	0	0	
MnCl2:4H2O	0	0	
Muscovite	0	0	
Ni(OH)2	0	0	
Ni4(OH)6SO4	0	0	
NiCO3	0	0	
Otavite	0	0	
Pb(OH)2	0	0	
Pb2O(OH)2	0	0	
Pb2OCO3	0	0	
Pyrophyllite	0	0	dissolve_only
Quartz	0	0	
Rhodochrosite	0	0	
SiO2(a)	0	0	
Siderite	0	0	
Smithsonite	0	0	
Sphaerocobaltite	0	0	
Willemite	0	0	
Zincite(c)	0	0	
Zincosite	0	0	
Zn(OH)2-a	0	0	
Zn(OH)2-b	0	0	
Zn(OH)2-c	0	0	
Zn(OH)2-e	0	0	
Zn(OH)2-g	0	0	
Zn2(OH)2SO4	0	0	
Zn3O(SO4)2	0	0	
ZnCO3:H2O	0	0	

```

ZnO(a)      0 0
fix_pH      -7.97 C          10 #pH initial du sédiment
-force_equality
O2(g)       -0.68 10

REACTION 1 #quantités (mol) max d'éléments disponibles (pour 10g de sédiment)
Al          0.000504
Ca          0.0116667
Cd          2.48e-07
Cl          8.45e-07
Co          4.79e-07
Cr          1.87e-06
Cu          8.56e-06
Fe          0.000784
K           3.56e-05
Mg          0.00363
Mn          7.61e-05
Na          2.07e-06
Ni          1.57e-06
Pb          5.86e-06
S           0.000158
Si          0.000409
Zn          7.44e-05
1 moles in 1 steps
GAS_PHASE 1
-fixed_volume
-equilibrium with solution 1
-pressure 1
-volume 0.1
-temperature 20
CO2(g)      0.00039
O2(g)       0.20946
SOLUTION 1
temp        20
pH          7.97 charge
pe          4 O2(g) -0.68
redox       pe
units       mmol/kgs
density     1
C           0.01 CO2(g)      -3.5
-water     0.1 # kg

KINETICS 1 #fait appel au calcul du carbone organique dissous (voir BDD)-paramètres
relatifs aux formules de calculs
Fa
-formula    Fa -1
-m          0
-m0         0
-parms      0.3 0.01 0.181
-tol        1e-08
Ha
-formula    Ha -1
-m          0

```

```

-m0      0
-parms   0 0.01 0.012
-tol     1e-08
Fad
-formula  Fad  -1
-m       0
-m0      0
-parms   0.3 0.01
-tol     1e-08
-steps   1 in 1 steps # seconds
-step_divide 1
-runge_kutta 3
-bad_step_max 500
SURFACE 1 #paramètres relatifs aux sites de sorption sur les oxydes et sur la matière
organique dissoute##
-equilibrate with solution 1
Hfo_s    3.94e-06      600      0.0743889 #nombre de sites
forts/surface spécifique/ masse d'oxydes amorphes
Hfo_w    0.000157 #nombre de sites faibles sur oxydes amorphes
Hfoc_s   1.68e-07      100      0.0320562 #idem pour oxydes
cristallins
Hfoc_w    6.72e-06
Fa_a      Fa          kinetic      0.00066 27992
Fa_ab     Fa          kinetic      0.000303
Fa_abc    Fa          kinetic      4.81e-06
Fa_abcy   Fa          kinetic      4.8e-07
Fa_abcyy  Fa          kinetic      4.8e-08
Fa_abd    Fa          kinetic      4.81e-06
Fa_abdy   Fa          kinetic      4.8e-07
Fa_abdyy  Fa          kinetic      4.8e-08
Fa_abe    Fa          kinetic      7.21e-06
Fa_abey   Fa          kinetic      7.2e-07
Fa_abeyy  Fa          kinetic      7.2e-08
Fa_abx    Fa          kinetic      3.02e-05
Fa_abxx   Fa          kinetic      3.02e-06
Fa_acd    Fa          kinetic      4.81e-06
Fa_acdy   Fa          kinetic      4.8e-07
Fa_acdyy  Fa          kinetic      4.8e-08
Fa_acg    Fa          kinetic      7.21e-06
Fa_acgy   Fa          kinetic      7.2e-07
Fa_acgyy  Fa          kinetic      7.2e-08
Fa_ae     Fa          kinetic      0.000151
Fa_aef    Fa          kinetic      3.6e-06
Fa_aefy   Fa          kinetic      3.6e-07
Fa_aefyy  Fa          kinetic      3.6e-08
Fa_aex    Fa          kinetic      1.51e-05
Fa_aexx   Fa          kinetic      1.51e-06
Fa_b      Fa          kinetic      0.00066
Fa_bcd    Fa          kinetic      4.81e-06
Fa_bcdy   Fa          kinetic      4.8e-07
Fa_bcdyy  Fa          kinetic      4.8e-08
Fa_bdh    Fa          kinetic      7.21e-06
Fa_bdhy   Fa          kinetic      7.2e-07

```

Fa_bdhyy	Fa	kinetic	7.2e-08
Fa_bf	Fa	kinetic	0.000151
Fa_bfx	Fa	kinetic	1.51e-05
Fa_bfxx	Fa	kinetic	1.51e-06
Fa_bgh	Fa	kinetic	3.6e-06
Fa_bghy	Fa	kinetic	3.6e-07
Fa_bghyy	Fa	kinetic	3.6e-08
Fa_c	Fa	kinetic	0.00066
Fa_cd	Fa	kinetic	0.000303
Fa_cdf	Fa	kinetic	7.21e-06
Fa_cdfy	Fa	kinetic	7.2e-07
Fa_cdfyy	Fa	kinetic	7.2e-08
Fa_cdx	Fa	kinetic	3.02e-05
Fa_cdxx	Fa	kinetic	3.02e-06
Fa_ceg	Fa	kinetic	3.6e-06
Fa_cegy	Fa	kinetic	3.6e-07
Fa_cegyy	Fa	kinetic	3.6e-08
Fa_cg	Fa	kinetic	0.000151
Fa_cgx	Fa	kinetic	1.51e-05
Fa_cgxx	Fa	kinetic	1.51e-06
Fa_d	Fa	kinetic	0.00066
Fa_dfh	Fa	kinetic	3.6e-06
Fa_dfhy	Fa	kinetic	3.6e-07
Fa_dfhyy	Fa	kinetic	3.6e-08
Fa_dh	Fa	kinetic	0.000151
Fa_dhx	Fa	kinetic	1.51e-05
Fa_dhxx	Fa	kinetic	1.51e-06
Fa_e	Fa	kinetic	0.00033
Fa_ef	Fa	kinetic	7.57e-05
Fa_efg	Fa	kinetic	6.01e-07
Fa_efgy	Fa	kinetic	6e-08
Fa_efgyy	Fa	kinetic	6e-09
Fa_e fh	Fa	kinetic	6.01e-07
Fa_e fh y	Fa	kinetic	6e-08
Fa_e fh yy	Fa	kinetic	6e-09
Fa_ efx	Fa	kinetic	7.56e-06
Fa_ efxx	Fa	kinetic	7.56e-07
Fa_ egh	Fa	kinetic	6.01e-07
Fa_ eghy	Fa	kinetic	6e-08
Fa_ eghyy	Fa	kinetic	6e-09
Fa_f	Fa	kinetic	0.00033
Fa_fgh	Fa	kinetic	6.01e-07
Fa_fghy	Fa	kinetic	6e-08
Fa_fghyy	Fa	kinetic	6e-09
Fa_g	Fa	kinetic	0.00033
Fa_gh	Fa	kinetic	7.57e-05
Fa_ghx	Fa	kinetic	7.56e-06
Fa_ghxx	Fa	kinetic	7.56e-07
Fa_h	Fa	kinetic	0.00033
Fad_a	Fad	kinetic	0.00066 27992
Fad_ab	Fad	kinetic	0.000303
Fad_abc	Fad	kinetic	4.81e-06
Fad_abcy	Fad	kinetic	4.8e-07

Fad_abcyy Fad	kinetic	4.8e-08
Fad_abd Fad	kinetic	4.81e-06
Fad_abdy Fad	kinetic	4.8e-07
Fad_abdyy Fad	kinetic	4.8e-08
Fad_abe Fad	kinetic	7.21e-06
Fad_abey Fad	kinetic	7.2e-07
Fad_abeyy Fad	kinetic	7.2e-08
Fad_abx Fad	kinetic	3.02e-05
Fad_abxx Fad	kinetic	3.02e-06
Fad_acd Fad	kinetic	4.81e-06
Fad_acdy Fad	kinetic	4.8e-07
Fad_acdyy Fad	kinetic	4.8e-08
Fad_acg Fad	kinetic	7.21e-06
Fad_acgy Fad	kinetic	7.2e-07
Fad_acgyy Fad	kinetic	7.2e-08
Fad_ae Fad	kinetic	0.000151
Fad_aef Fad	kinetic	3.6e-06
Fad_aefy Fad	kinetic	3.6e-07
Fad_aefyy Fad	kinetic	3.6e-08
Fad_aex Fad	kinetic	1.51e-05
Fad_aexx Fad	kinetic	1.51e-06
Fad_b Fad	kinetic	0.00066
Fad_bcd Fad	kinetic	4.81e-06
Fad_bcdy Fad	kinetic	4.8e-07
Fad_bcdyy Fad	kinetic	4.8e-08
Fad_bdh Fad	kinetic	7.21e-06
Fad_bdhy Fad	kinetic	7.2e-07
Fad_bdhyy Fad	kinetic	7.2e-08
Fad_bf Fad	kinetic	0.000151
Fad_bfx Fad	kinetic	1.51e-05
Fad_bfxx Fad	kinetic	1.51e-06
Fad_bgh Fad	kinetic	3.6e-06
Fad_bghy Fad	kinetic	3.6e-07
Fad_bghyy Fad	kinetic	3.6e-08
Fad_c Fad	kinetic	0.00066
Fad_cd Fad	kinetic	0.000303
Fad_cdf Fad	kinetic	7.21e-06
Fad_cdfy Fad	kinetic	7.2e-07
Fad_cdfyy Fad	kinetic	7.2e-08
Fad_cdx Fad	kinetic	3.02e-05
Fad_cdxx Fad	kinetic	3.02e-06
Fad_ceg Fad	kinetic	3.6e-06
Fad_cegy Fad	kinetic	3.6e-07
Fad_cegyy Fad	kinetic	3.6e-08
Fad_cg Fad	kinetic	0.000151
Fad_cgx Fad	kinetic	1.51e-05
Fad_cgxx Fad	kinetic	1.51e-06
Fad_d Fad	kinetic	0.00066
Fad_dfh Fad	kinetic	3.6e-06
Fad_dfhy Fad	kinetic	3.6e-07
Fad_dfhyy Fad	kinetic	3.6e-08
Fad_dh Fad	kinetic	0.000151
Fad_dhx Fad	kinetic	1.51e-05

Fad_dhxx	Fad	kinetic	1.51e-06
Fad_e	Fad	kinetic	0.00033
Fad_ef	Fad	kinetic	7.57e-05
Fad_efg	Fad	kinetic	6.01e-07
Fad_efgy	Fad	kinetic	6e-08
Fad_efgyy	Fad	kinetic	6e-09
Fad_efh	Fad	kinetic	6.01e-07
Fad_efhy	Fad	kinetic	6e-08
Fad_efhyy	Fad	kinetic	6e-09
Fad_efx	Fad	kinetic	7.56e-06
Fad_efxx	Fad	kinetic	7.56e-07
Fad_egh	Fad	kinetic	6.01e-07
Fad_eghy	Fad	kinetic	6e-08
Fad_eghyy	Fad	kinetic	6e-09
Fad_f	Fad	kinetic	0.00033
Fad_fgh	Fad	kinetic	6.01e-07
Fad_fghy	Fad	kinetic	6e-08
Fad_fghyy	Fad	kinetic	6e-09
Fad_g	Fad	kinetic	0.00033
Fad_gh	Fad	kinetic	7.57e-05
Fad_ghx	Fad	kinetic	7.56e-06
Fad_ghxx	Fad	kinetic	7.56e-07
Fad_h	Fad	kinetic	0.00033
Ha_a	Ha	kinetic	0.000359 27992
Ha_ab	Ha	kinetic	0.000248
Ha_abc	Ha	kinetic	7.16e-06
Ha_abcy	Ha	kinetic	7.15e-07
Ha_abcyy	Ha	kinetic	7.15e-08
Ha_abd	Ha	kinetic	7.16e-06
Ha_abdy	Ha	kinetic	7.15e-07
Ha_abdyy	Ha	kinetic	7.15e-08
Ha_abe	Ha	kinetic	1.07e-05
Ha_abey	Ha	kinetic	1.07e-06
Ha_abeyy	Ha	kinetic	1.07e-07
Ha_abx	Ha	kinetic	2.48e-05
Ha_abxx	Ha	kinetic	2.48e-06
Ha_acd	Ha	kinetic	7.16e-06
Ha_acdy	Ha	kinetic	7.15e-07
Ha_acdyy	Ha	kinetic	7.15e-08
Ha_acg	Ha	kinetic	1.07e-05
Ha_acgy	Ha	kinetic	1.07e-06
Ha_acgyy	Ha	kinetic	1.07e-07
Ha_ae	Ha	kinetic	0.000124
Ha_aef	Ha	kinetic	5.37e-06
Ha_aefy	Ha	kinetic	5.36e-07
Ha_aefyy	Ha	kinetic	5.36e-08
Ha_aex	Ha	kinetic	1.24e-05
Ha_aexx	Ha	kinetic	1.24e-06
Ha_b	Ha	kinetic	0.000359
Ha_bcd	Ha	kinetic	7.16e-06
Ha_bcdy	Ha	kinetic	7.15e-07
Ha_bcdyy	Ha	kinetic	7.15e-08
Ha_bdh	Ha	kinetic	1.07e-05

Ha_bdhy Ha	kinetic	1.07e-06
Ha_bdhyy Ha	kinetic	1.07e-07
Ha_bf Ha	kinetic	0.000124
Ha_bfx Ha	kinetic	1.24e-05
Ha_bfxx Ha	kinetic	1.24e-06
Ha_bgh Ha	kinetic	5.37e-06
Ha_bghy Ha	kinetic	5.36e-07
Ha_bghyy Ha	kinetic	5.36e-08
Ha_c Ha	kinetic	0.000359
Ha_cd Ha	kinetic	0.000248
Ha_cdf Ha	kinetic	1.07e-05
Ha_cdfy Ha	kinetic	1.07e-06
Ha_cdfyy Ha	kinetic	1.07e-07
Ha_cdx Ha	kinetic	2.48e-05
Ha_cdxx Ha	kinetic	2.48e-06
Ha_ceg Ha	kinetic	5.37e-06
Ha_cegy Ha	kinetic	5.36e-07
Ha_cegyy Ha	kinetic	5.36e-08
Ha_cg Ha	kinetic	0.000124
Ha_cgx Ha	kinetic	1.24e-05
Ha_cgxx Ha	kinetic	1.24e-06
Ha_d Ha	kinetic	0.000359
Ha_dfh Ha	kinetic	5.37e-06
Ha_dfhy Ha	kinetic	5.36e-07
Ha_dfhyy Ha	kinetic	5.36e-08
Ha_dh Ha	kinetic	0.000124
Ha_dhx Ha	kinetic	1.24e-05
Ha_dhxx Ha	kinetic	1.24e-06
Ha_e Ha	kinetic	0.000179
Ha_ef Ha	kinetic	6.19e-05
Ha_efg Ha	kinetic	8.95e-07
Ha_efgy Ha	kinetic	8.94e-08
Ha_efgyy Ha	kinetic	8.94e-09
Ha_efh Ha	kinetic	8.95e-07
Ha_efhy Ha	kinetic	8.94e-08
Ha_efhyy Ha	kinetic	8.94e-09
Ha_efx Ha	kinetic	6.19e-06
Ha_efxx Ha	kinetic	6.19e-07
Ha_egh Ha	kinetic	8.95e-07
Ha_eghy Ha	kinetic	8.94e-08
Ha_eghyy Ha	kinetic	8.94e-09
Ha_f Ha	kinetic	0.000179
Ha_fgh Ha	kinetic	8.95e-07
Ha_fghy Ha	kinetic	8.94e-08
Ha_fghyy Ha	kinetic	8.94e-09
Ha_g Ha	kinetic	0.000179
Ha_gh Ha	kinetic	6.19e-05
Ha_ghx Ha	kinetic	6.19e-06
Ha_ghxx Ha	kinetic	6.19e-07
Ha_h Ha	kinetic	0.000179

#liste des sites de sorption sur les acides humiques et fulviques et leur abondance (mol/mol d'AH ou AF)

```

KNOBS
  -iterations          10000
  -convergence_tolerance 1e-07
  -tolerance           1e-15
  -step_size           100
  -pe_step_size        10
EXCHANGE 1#échange sur les argiles
  X          0.0003075
  -equilibrate with solution 1
  -pitzer_exchange_gammas true
SAVE exchange 1
SAVE gas_phase 1
SAVE solid_solutions 1
SAVE solution 1
SOLID_SOLUTIONS 1
  FeZn(OH)3
    -comp =Fe(OH)3(s) 0.00121
    -comp =Zn(OH)2(s) 0
PHASES
fix_pH
  H+ = H+
  log_k      0
=Fe(OH)3(s)
  Fe(OH)3 + 3H+ = Fe+3 + 3H2O
  log_k      2.5
=Zn(OH)2(s)
  Zn(OH)2 + 2H+ = 2H2O + Zn+2
  log_k     11.7
END          #fin de la simulation n°1 calculant l'état initial du sédiment

USE exchange 1
USE gas_phase 1
USE solid_solutions 1
USE solution 1

KINETICS 1
Fa
  -formula Fa -1
  -m       0
  -m0      0
  -parms   0.3 0.01 0.181
  -tol     1e-008
Ha
  -formula Ha -1
  -m       0
  -m0      0
  -parms   0 0.01 0.012
  -tol     1e-008
Fad
  -formula Fad -1
  -m       0

```

```

-m0      0
-parms   0.3 0.01
-tol     1e-008
-steps   1 in 1 steps # seconds
-step_divide 1
-runge_kutta 3
-bad_step_max 500

```

EQUILIBRIUM_PHASES 2 #nombre de moles de chaque phases récupérées des résultats de la simulation précédente. On aurait pu utiliser « USE equilibrium phase 1 » mais problème de la phase « fix_pH » qui doit être différente à chaque simulation

```

Al(OH)3(a) 0 0
Albite     0 0
Albite(low) 0 0
Anhydrite  0 0
Beidellite 0 0
Bixbyite   0 0
Boehmite   0 0.0003972
Brucite    0 0
Calcite    0 0.007994
Cd(OH)2(A) 0 0
Cd(OH)2(C) 0 0
Cerrusite  0 0
Co(OH)2    0 0
Co(OH)3    0 0
Co3O4      0 1.595e-07
CoO        0 0
Cr(OH)2    0 0
Cr(OH)3(A) 0 0
Cr(OH)3(C) 0 0
Cr2O3      0 0
CrO3       0 0
Cu(OH)2    0 0
Cu2SO4     0 0
CuCO3      0 0
CuSO4      0 0
Dolomite   0 0.003455
Dolomite(d) 0 0
Fe(OH)3(a) 0 0
Ferrihydrite 0 0
Gypsum     0 0
Illite     0 0
Magnesite  0 0
Malachite  0 0
Manganite  0 7.61e-05
Mn2(SO4)3  0 0
Muscovite  0 3.56e-05
Ni(OH)2    0 0
Ni4(OH)6SO4 0 0
NiCO3      0 0
Otavite    0 2.317e-07
Pb(OH)2    0 0
Pb2O(OH)2  0 0
Pb2OCO3    0 0

```

```
Rhodochrosite 0 0
Siderite 0 0
Smithsonite 0 0
Willemite 0 7.965e-06 dissolve_only
Zincite(c) 0 0
Zincosite 0 0
Zn(OH)2-a 0 0
Zn(OH)2-b 0 0
Zn(OH)2-c 0 0
Zn(OH)2-e 0 0
Zn(OH)2-g 0 0
Zn2(OH)2SO4 0 0
Zn3O(SO4)2 0 0
ZnCO3:H2O 0 0
ZnO(a) 0 0
fix_pH -7.5 HNO3 10 ##fixer la valeur au pH qu'on veut atteindre à
l'équilibre. HNO3 ou NaOH en fonction de si le pH est < ou > au pH initial
SURFACE 1
    -equilibrate with solution 1
###Répéter les mêmes paramètres que pour « SURFACE 1 » de la simulation n°1 ci-dessus
END
#répéter le 2eme bloc autant de fois que voulu pour l'ensemble des valeurs de pH
```

Annexe F Plan d'expériences

F.1 Matrice du plan d'expériences

Tableau F.1: matrice du plan d'expérience

N° simulation	X1	X2	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
4	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
5	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1
6	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
7	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1
8	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
9	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
10	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
11	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1
12	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
13	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
14	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
16	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
17	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
18	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
19	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
20	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
21	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1
22	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
23	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
24	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
25	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1
26	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1

N° simulation	X1	X2	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	X11	X12	X13
27	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1
28	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
29	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
30	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
31	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
32	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

F.2 Confusions entre les interactions d'ordre 2

L'utilisation d'un plan factoriel fractionnaire de résolution IV entraîne que les effets liés aux interactions entre deux facteurs sont « confondus » entre elles, c'est-à-dire qu'on ne peut pas distinguer lesquelles d'entre elles correspondent à l'effet estimé. Ci-dessous se trouve la liste des confusions entre les interactions.

X1*X13	=X2*X6=X4*X11=X5*X9
X1*X8	=X2*X7=X4*X10=X5*X12
X1*X7	=X2*X8=X4*X9=X5*X11
X1*X10	=X2*X9=X4*X8=X5*X6
X1*X9	=X2*X10=X4*X7=X5*X13
X1*X12	=X2*X11=X4*X6=X5*X8
X1*X11	=X2*X12=X4*X13=X5*X7
X1*X6	=X2*X13=X4*X12=X5*X10
X4*X5	=X6*X8=X7*X13=X9*X11=X10*X12
X2*X5	=X6*X9=X7*X12=X8*X11=X10*X13
X1*X5	=X6*X10=X7*X11=X8*X12=X9*X13
X2*X4	=X6*X11=X7*X10=X8*X9=X12*X13
X1*X4	=X6*X12=X7*X9=X8*X10=X11*X13
X1*X2	=X6*X13=X7*X8=X9*X10=X11*X12
X6*X7	=X8*X13=X9*X12=X10*X11

F.3 Estimation des effets des facteurs

Les effets des facteurs étudiés sur les réponses « concentration en ETM en phase liquide » sont repris dans l'annexe électronique à ce document, pour différentes valeurs de pH entre 4 et 12. Pour chaque facteur ou interactions, la valeur estimée de l'effet est reprise, ainsi que le t-ratio et la p-value. Les effets associés à une p-value inférieure à 0,05 ont été considérés comme significativement différents de zéro (les autres facteurs pourraient être négligés sans nuire au modèle).

Annexe G Etude de la sorption du plomb et du zinc sur des phases pures

G.1 Protocole complet de la synthèse de la ferrihydrite 2-line

Par « batch » de ferrihydrite :

- Dissoudre 40g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 500 ml d'eau milliQ
- Sous agitation et avec mesure continue du pH, ajouter KOH 5M pour amener le pH entre 7 et 8
- Répartir la suspension dans des bouteilles à centrifuger de 250 ml. Centrifuger à 8000rpm pendant 15 min
- récupérer le culot et resuspendre avec de l'eau ultrapure (recommencer 5 fois ces étapes de centrifugation/resuspension) pour laver la phase solide
- Placer les échantillons au congélateur durant 24h
- Après 24 h, placer les échantillons dans une étuve à 50°C entre 24 h et 48h

G.2 Protocole pour les expériences de sorption

Expériences sans phases solides ou avec ferrihydrite (HFO) uniquement

- Préparer une solution de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ou de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($V_1=500$ ml) de concentration voulue
- Mettre dans un bécher sous agitation
- Mesurer le pH initial de la solution
- Prélever 30 ml et les mettre dans un flacon de 50 ml. L'analyse ICP de cette solution fournira la concentration initiale exacte en Pb ou en Zn.
- Pour les expériences avec la ferrihydrite HFO : Peser 235 mg de ferrihydrite avec précision et rajouter le solide aux 470 ml restant)

- Prélever un certain volume (100-200 ml) et le mettre de côté dans un bécher pour le « titrage acide »
- Réaliser le « titrage basique ». Ajouter dans le premier bécher différents volumes de NaOH 1M par petites portions (ex :10 μ l) tout en mesurant le pH de manière à atteindre des valeurs de pH réparties entre le pH initial et 12.
- Après chaque ajout, attendre 1min et noter le pH atteint.
- Prélever 30 ml (!!! dans le cas des expériences avec phases solides vérifier que la solution est bien agitée et prélever de manière à avoir des échantillons homogènes) et verser dans un flacon de 50 ml.
- Réaliser de la même manière l'ajout de HNO₃ 1 M dans la partie de la solution mise de côté au point 6.
- Mettre les 12 flacons (maximum pour l'agitateur) sous agitation (10 rpm) pendant au moins 48h.

Expériences avec phases solides (SiO₂ et/ou CaCO₃ et/ou illite)

- Préparer une solution de nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ ou nitrate de zinc Zn(NO₃)₂.6H₂O (V₁=250 ml). C_{initiale} est la concentration initiale de l'expérience

$$C_{\text{à préparer}} = C_{\text{initiale}} * (470 + V_3) / 220$$

- Mettre dans un bécher sous agitation
 - Mesurer le pH initial de la solution
 - Prélever 30 ml et mettre dans un flacon de 50 ml. L'analyse de cette solution fournira la concentration initiale exacte en Pb ou en Zn.
 - Réaliser une suspension (V₂=250 ml) contenant les phases solides à intégrer à l'expérience
- $$C_{\text{à préparer}} = C_{\text{solide}} * (470 + V_3) / 250.$$
- Rajouter cette suspension à la solution initiale de Pb dans le bécher (bien agiter avant de verser la solution. Suivant la quantité de solide un résidu plus ou moins important reste dans la fiole jaugée, qu'il faudra rincer).
 - Rincer la fiole jaugée avec 30 ml (=V₃) d'eau ultrapure et rajouter l'eau de rinçage dans le bécher
 - Prélever un certain volume (100-200 ml) du mélange et le mettre de côté dans un bécher pour le « titrage acide »
 - Ajouter dans le premier bécher un petit volume de NaOH 1M (ex:10 μ l) tout en mesurant le pH
 - Attendre 1min et noter le pH atteint

- Prélever 30 ml (!!! dans le cas des expériences avec phases solides vérifier que la solution est bien agitée et prélever de manière à avoir des échantillons homogènes) et verser dans un flacon de 50 ml.
- Réaliser ainsi 7-8 points de mesures jusqu'à pH 12
- Réaliser de la même manière l'ajout de HNO_3 1 M dans la partie de la solution mise de côté au point 8. (Pour les manip avec du CaCO_3 , utiliser HNO_3 concentré au lieu du HNO_3 1M).
- Mettre les 12 flacons (max de l'agitateur) sous agitation (10 rpm) pendant au moins 48h.

Récupération des échantillons

- Arrêter l'agitation
- Mesurer le pH de chaque échantillon (bien agiter avant)
- Si après 15 min de repos la surnageant ne s'éclaircit pas centrifuger 10 min à 12000 rpm
- Filtrer tous les échantillons (même ceux sans phase solide et les blancs éventuels) sur filtre seringue 0,2 μ (acétate de cellulose ou nylon) et les récupérer dans des flacons de 50ml.
- Prélever un volume exact de chaque échantillon (10 ou 15 ml) et acidifier avec 180 μl HNO_3 65%.
- Analyse ICP

G.3 Exemple de fichier d'entrée PHREEQC pour la modélisation de la rétention du zinc et du plomb sur des phases pures

DATABASE D:\Fichiers phreeqc\database\M2834\minteq modif (2) old
Pb1.7.txt

```
SOLUTION 1
  temp      20
  pH        7 charge
  pe        4 O2(g) -0.68
  redox     pe
  units     mmol/kgw
  density   1
  C         0.001 CO2(g)      -3.5
  -water    0.03 # kg
SURFACE 1
  -equilibrate with solution 1
  Hfo_s    8.64e-07      600      0.015383
```

```

      Hfo_w      0.00017
PHASES
fix_pH
      H+ = H+
      log_k      0
=Fe(OH)3(s)
      Fe(OH)3 + 3H+ = Fe+3 + 3H2O
      log_k      2.6
=Zn(OH)2(s)
      Zn(OH)2 + 2H+ = 2H2O + Zn+2
      log_k      10.8
SAVE surface 1
END
EQUILIBRIUM_PHASES 1
      fix_pH     -5.02 NO3-      10
SOLUTION 1
      temp       20
      pH         5.55
      pe         4 O2(g) -0.68
      redox      pe
      units      mol/l
      density    1
      C          0.0001 CO2(g)   -3.5
      N          0.0064
      Pb         0.0002595
      Zn         0.001626
      -water     0.03 # kg

GAS_PHASE 1
      -fixed_volume
      -pressure  1
      -volume    0.02
      -temperature 20
      CO2(g)     0.00039
      O2(g)      0.21
SAVE solution 1
END

EQUILIBRIUM_PHASES 2
      Calcite    0 0.009
      Cerrusite  0 0
      Hydcerrusite 0 0
      Pb(OH)2    0 0
      Pb(OH)2(C) 0 0
      Pb2O(OH)2 0 0
      Pb2O3      0 0
      Pb2OCO3    0 0
      Pb3O2CO3   0 0
      PbO:0.3H2O 0 0

```

```
Plattnerite 0 0
Quartz      0 0.0175
Zincite     0 0
Zincite(c)  0 0
Zincosite   0 0
Zn(NO3)2:6H2O 0 0
Zn(OH)2(A)  0 0
Zn(OH)2(B)  0 0
Zn(OH)2(C)  0 0
Zn(OH)2(E)  0 0
Zn(OH)2(G)  0 0
Zn(OH)2-a   0 0
Zn(OH)2-b   0 0
Zn(OH)2-c   0 0
Zn(OH)2-e   0 0
Zn(OH)2-g   0 0
ZnO(Active) 0 0
ZnO(a)      0 0
fix_pH      -7.17 NO3-      10
USE solution 1
USE surface 1
GAS_PHASE 1
  -fixed_volume
  -pressure 1
  -volume 0.02
  -temperature 20
  CO2(g)    0.00039
  O2(g)     0.21
SAVE solid_solutions 1
SAVE solution 1
SAVE surface 1
SOLID_SOLUTIONS 1
  FeZn(OH)3
    -comp =Fe(OH)3(s) 0.000173
    -comp =Zn(OH)2(s) 0
END
USE solid_solutions 1
USE solution 1
USE surface 1
REACTION 1
  HNO3      1
  0.03 moles in 500 steps

GAS_PHASE 1
  -fixed_volume
  -pressure 1
  -volume 1
  -temperature 20
  CO2(g)    0.00039
```

```
O2(g)      0.21
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Calcite  0 0.008848
  Cerrusite 0 0
  Hydcerrusite 0 0
  Pb(OH)2  0 0
  Pb(OH)2(C) 0 0
  Pb2O(OH)2 0 0
  Pb2O3    0 0
  Pb2OCO3  0 0
  Pb3O2CO3 0 0
  PbO:0.3H2O 0 0
  Plattnerite 0 0
  Quartz   0 0.0175
  Zincite  0 0
  Zincite(c) 0 0
  Zn(NO3)2:6H2O 0 0
  Zn(OH)2(A) 0 0
  Zn(OH)2(B) 0 0
  Zn(OH)2(C) 0 0
  Zn(OH)2(E) 0 0
  Zn(OH)2(G) 0 0
  Zn(OH)2-a 0 0
  Zn(OH)2-b 0 0
  Zn(OH)2-c 0 0
  Zn(OH)2-e 0 0
  Zn(OH)2-g 0 0
  ZnO(Active) 0 0
  ZnO(a)     0 0
END
USE solid_solutions 1
USE solution 1
USE surface 1
REACTION 1
  NaOH      1
  0.0005 moles in 500 steps

GAS_PHASE 1
  -fixed_volume
  -pressure 1
  -volume 1
  -temperature 20
  CO2(g)    0.00039
  O2(g)     0.21
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Calcite  0 0.008848
  Cerrusite 0 0
  Hydcerrusite 0 0
  Pb(OH)2  0 0
```

Pb(OH)2(C) 0 0
Pb2O(OH)2 0 0
Pb2O3 0 0
Pb2OCO3 0 0
Pb3O2CO3 0 0
PbO:0.3H2O 0 0
Plattnerite 0 0
Quartz 0 0.0175
Zincite 0 0
Zincite(c) 0 0
Zn(NO3)2:6H2O 0 0
Zn(OH)2(A) 0 0
Zn(OH)2(B) 0 0
Zn(OH)2(C) 0 0
Zn(OH)2(E) 0 0
Zn(OH)2(G) 0 0
Zn(OH)2-a 0 0
Zn(OH)2-b 0 0
Zn(OH)2-c 0 0
Zn(OH)2-e 0 0
Zn(OH)2-g 0 0
ZnO(Active) 0 0
ZnO(a) 0 0

Annexe H Résultats détaillés relatifs au chapitre 7

Les tableaux H.1, H.2 et H.3 résument, pour les trois échantillons de sédiments, les principaux paramètres des simulations réalisées du traitement à l'acide phosphorique. Le pH à l'issue de la phosphatation (en réacteur fermé ou ouvert) est directement lié à la teneur en CO₂ dans la phase liquide du sédiment.

Lors de l'étape de séchage le sédiment phosphaté se met progressivement en équilibre avec le CO₂ atmosphérique et le CO₂ produit par la réaction entre les carbonates et l'acide phosphorique s'échappe et le pH à l'équilibre est très légèrement basique. Si l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique n'a pas entièrement été réalisé après la réaction, le pH de la première lixiviation est plus acide et une plus grande concentration en ETM est susceptible d'être relarguée.

Tableau H.1: principaux paramètres des simulations des différents cas de traitement à l'acide phosphorique. Numéros (1), (2), (3) correspondent à 3% en acide phosphorique et liés au contact avec le CO₂ (voir texte), (7), (8), (9) idem mais avec 7% d'acide.

M2834	H ₃ PO ₄ (1)	H ₃ PO ₄ (2)	H ₃ PO ₄ (3)	H ₃ PO ₄ (8)	H ₃ PO ₄ (9)	H ₃ PO ₄ (10)	
pH à l'issue de la phosphatation	-	6,11	6,11	6,11	6,06	6,06	6,06
pH après « mise à l'air »		7,77	6,63	7,25	7,76	6,56	7,12
pH lix step 1	7,85	7,82	7,22	7,62	7,82	7,40	7,56
pH lix step 2	8,33	8,20	7,94	8,10	8,19	7,83	8,09

pH lix step 3	8,71	8,50	8,32	8,43	8,50	8,00	8,41
------------------	------	------	------	------	------	------	------

Tableau H.2: principaux paramètres des simulations des différents cas de traitement à l'acide phosphorique. Numéros (1), (2), (3) correspondent à 3% en acide phosphorique et liés au contact avec le CO₂ (voir texte), (7), (8), (9) idem mais avec 7% d'acide.

M4837	H ₃ PO ₄ (1)	H ₃ PO ₄ (2)	H ₃ PO ₄ (3)	H ₃ PO ₄ (8)	H ₃ PO ₄ (9)	H ₃ PO ₄ (10)	
pH à l'issue de la phosphatation	-	6,22	6,22	6,22	6,25	6,25	6,25
pH après « mise à l'air »		7,81	6,85	7,54	7,83	6,82	7,55
pH lix step 1	8,44	8,67	8,14	8,53	8,63	8,15	8,44
pH lix step 2	9,00	9,02	8,78	8,96	8,94	8,67	8,86
pH lix step 3	9,17	9,16	9,05	9,13	9,13	8,99	9,09

Tableau H.3: principaux paramètres des simulations des différents cas de traitement à l'acide phosphorique. Numéros (1), (2), (3) correspondent à 3% en acide phosphorique et liés au contact avec le CO₂ (voir texte), (7), (8), (9) idem mais avec 7% d'acide.

M5106	H ₃ PO ₄ (1)	H ₃ PO ₄ (2)	H ₃ PO ₄ (3)	H ₃ PO ₄ (8)	H ₃ PO ₄ (9)	H ₃ PO ₄ (10)	
pH à l'issue de la phosphatation	-	6,29	6,29	6,29	6,04	6,04	6,05
pH après « mise à l'air »		7,79	6,66	7,38	7,79	6,56	7,36
pH lix step 1	7,86	8,09	7,45	7,80	8,09	7,40	7,75
pH lix step 2	8,05	8,25	7,85	8,02	8,25	7,83	8,00
pH lix step 3	8,10	8,48	8,01	8,12	8,48	8,00	8,11