N° d'ordre NNT : 2018LYSET007

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée au sein de
ENTPE

École Doctorale N°206
Chimie, Procédés, Environnement

Spécialité / discipline de doctorat : Environnement

Soutenue publiquement le 27/09/2018, par :
Clémentine Drapeau

Mesure et modélisation de la mobilité et de la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques au sein de matrices complexes polluées en fonction du pH : application aux sédiments urbains et déchets miniers

---

Devant le jury composé de :

Motelica-Heino Mikael, Professeur des Universités, ISTO, Orléans,	Rapporteur
Ouvrard Stéphanie, Chargée de recherche INRA, Université de Lorraine	Rapporteure
Van Hullebusch Eric, Professeur des universités, Université Paris Diderot	Examinateur
Gourdon Rémy, Professeur des Universités, INSA de Lyon	Président du jury
Delolme Cécile, IPEF, Université Paris-Est	Directrice de thèse
Lassabatere Laurent, IDTPE, ENTPE	Co-directeur de thèse

Membres invitées

Béchet Béatrice, Chargée de recherche du Développement Durable, IFSTTAR
Blanc-Biscarat Denise, Maître de conférences, INSA de Lyon

Ce travail de doctorat a été réalisé au sein de l'UMR 5023, le Laboratoire d'Écologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés (LEHNA), dans l'équipe "Impacts des Polluants sur les Écosystèmes" (IPE) localisée à l'École Nationale des Travaux Publics de l'État (ENTPE). Elle a commencé en octobre 2014 sous la co-direction de Cécile Delolme (Laboratoire DEEP, INSA Lyon) et Laurent Lassabatère (LEHNA, équipe IPE, ENTPE).

Cette thèse a été financée par le Ministère de la Transition Écologique et Solidaire (MTES). Elle a été également réalisée dans le cadre du projet EC2CO "Écosphère Continentale et Côtière" et plus dans l'action thématique ECODYN (Écotoxicologie, Éco dynamique des contaminants), un projet financé par l'INSU/CNRS et géré par le LEHNA et le DEEP, dont la thématique scientifique du projet de recherche porte sur l'Impact des sulfures et des phosphates sur la mobilité des éléments traces métalliques dans des sédiments de l'assainissement pluvial urbain.

Remerciements

Ces quelques lignes marquent l'achèvement de plus de trois années de recherche et plus généralement de mes études. J'adresse donc ces quelques mots aux personnes qui m'ont aidée, de près ou de loin, dans la réalisation de ce doctorat.

Avant tout, je remercie le Ministère de la Transition Écologique et Solidaire de m'avoir permis de compléter mon parcours d'ingénieur de thèse, l'équipe "Impact des polluants sur les Écosystèmes" du LEHNA (Laboratoire d'Écologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés) et l'ENTPE (École Nationale des Travaux Publics de l'État) de m'avoir accueillie pendant ces trois ans. J'ai conscience de la chance qui m'a été donné de pouvoir participer, durant l'espace d'une thèse, aux problématiques de la recherche et d'avoir pu travailler sur un sujet scientifique technique et précis.

Je tiens à remercier particulièrement mes directeurs de thèse, Cécile Delolme et Laurent Lassabatère, pour la confiance, le soutien et le liberté qu'ils m'ont accordée tout le long de mon parcours. Je les remercie pour leur disponibilité, leur investissement et pour m'avoir fait profiter de leur expérience et de leur recul scientifique. Ils ont su parfaitement se compléter pour répondre à toutes mes interrogations. Je remercie Cécile pour sa rigueur et son esprit critique mais également pour son appui et soutien sur bien d'autres sujets que la thèse – comme ses bons conseils sur ma prise de poste après thèse. Je remercie Laurent pour sa disponibilité à toute épreuve et ses prouesses de modélisation. Je mesure pleinement tout ce qu'ils ont pu faire pour m'aider dans cet exercice difficile. Je n'oublie pas non plus leur réactivité, particulièrement lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie tous les membres du jury de thèse d'avoir accepté notre invitation. Je remercie particulièrement Mikael Motelica-Heino et Stéphanie Ouvrard pour leur travail de rapporteur. Je remercie Éric van Hullebush et Rémy Gourdon d'être présents dans mon jury de thèse, ainsi que Béatrice Béchet et Denise Blanc, en tant qu'invitées à ce jury de thèse. Je remercie également les membres des comités de pilotage ; Mostafa Benzaazoua, Rafael Angulo Jaramillo, Yves Perrodin, Luc Delattre et encore Béatrice et Denise.

Merci aux co-auteurs des différents articles : Vincent Chatain et Mathieu Gauthier sur les sédiments urbains, mais également pour leur soutien et aide pendant mes premiers travaux au LGCIE (Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale). Je tiens à remercier particulièrement Denise Blanc pour le temps passé à me transmettre sa science et son aide pour résoudre toutes sortes de problèmes de modélisation. Merci à Mostafa Benzaazoua et Argane Rabei pour leur aide sur les déchets miniers, les données expérimentales exploitables. Merci aux Australiens pour le travail sur l'article des phases pures. Je remercie également Carolina Gonzalez-Merchan, Nathalie Dumont, David Lebouil, Thérèse Bastide, Marc Danjean, Myriam Hammada, et Pauline Barbe grâce à qui le laboratoire n'est plus tant un mystère pour moi. Je remercie Clément Vézin, que j'ai eu l'occasion d'encadrer lors de son stage de fin d'études et de l'intérêt qu'il a porté mon sujet de thèse.

Un remerciement important à Yves Perrodin pour son accueil au sein du LEHNA, son

soutien pour le master SEIU. Les membres de l'ENTPE ont également eu un rôle important dans mes travaux de recherche et d'enseignement, à ce titre je remercie particulièrement Francette Pignard, Sonia Cenille et Béatrice Vessilier. Je tiens à remercier également tous les membres de l'équipe IPE pour les bons moments que nous avons passés ensemble. Merci à mes élèves des promotions 64 et 65 qui m'ont permis d'apprendre à gérer plusieurs casquettes professionnelles et fait (re)découvrir à quel point j'aime enseigner.

Un grand merci à tous les copains/collègues avec qui j'ai partagé de très bons moments professionnels, mais pas que : Tiphaine et Bérangère -pendant mes premiers pas-, aux doctorants de l'équipe IPE : les anciens ; Morgane la directrice, Fred et son 405, Guillaume le Chouchou, les « nouveaux » ; Valérian, Nathalie et Pauline, et les doctorants des autres équipes et laboratoires comme Dounia, Thibaut, Nicole, Marine H, Nicole, Lucas, Clélia, Étienne, Jérémy et Mathilde, et tous ceux qui ont croisé ma route comme les chercheurs, doctorants et techniciens avec qui j'ai partagé des sessions autour d'un ballon !

Je tiens particulièrement à remercier mes collègues de longue date, devenus des amis sur qui je peux m'appuyer les yeux fermés :

— Marine, mon soutien sans faille, dans les mauvais comme dans les très mauvais jours, bien avant le début de ma thèse et bien après la fin de la thèse.
— Antoine ou « Dexter », l'acolyte indispensable, tellement de souvenirs ! Une amitié parée à toutes épreuves, dans les bons moments (soirées, cafés, dîners, FitnessPark, week-ends au ski, au soleil, etc.), comme dans les moins bons (moments de « tristitude », verre au foyer, rédaction...). Plus de 3 ans de thèse, ça fédère ! Un grand merci à Mélanie, sa moitié qui, par procuration, arrivait à trouver les mots justes.
— Tarik, le miroir qui a toujours une réponse pertinente, parce que finir sa thèse tout en prenant son poste, intéressant qui plus est, ce n'est pas un exercice facile.

Parce qu'une thèse est un exercice difficile techniquement mais pas seulement, je voudrais également remercier tous ceux qui m'ont soutenue pendant cette (longue) période. Merci à mes nouveaux collègues, à ma cheffe Christelle de m'avoir soutenue et permis de finir mon mémoire dans les meilleures conditions, à Élodie et Julie qui m'ont permis de garder un pseudo-équilibre sportif grâce à nos folles sessions de footing le midi, à Emily pour sa bonne humeur et ses capacités de relativisation, à Lucie pour son soutien, souvent culinaire, à Chloé pour ses bons conseils et son appui, à Nadine et tout le groupe de gainage, ainsi qu'à tous les membres de l'UD-R pour leur soutien, leur intérêt pour mon travail et leur bienveillance.

Il n'y a pas que le soutien professionnel dans cet exercice de thèse mais aussi tout ce qui va avec, un merci également à tous les copains qui ont supporté mes sautes d'humeurs, les épreuves et mes moments de doutes, ceux de Lyon, ceux de Paris, ceux d'ailleurs, et tous ceux qui sont passés de près ou de loin dans cette aventure : -liste non exhaustive- Alice, Anaïs, Arnaud, Ben, Chloé & Antoine, Clothilde, mes cousines et cousins et particulièrement les Lyonnaises, la famille Dormier, la famille Duliège, Fériel & la famille Hallouache, Gaëlle & Romain, Johanna & Hugo, Léa et Marc, Ludo, Emily & Vincent, Hugo, Lucie & Seb, Marie, Mary-lou, Nif, Olivia & MauriceGreen, Paul, Rémy & Sophie, Sophie & Spout, aux copines du foot de TPE, Kida et aux copines de la GR bien sûre ; Marie et ses "M" comme merveilles, ainsi qu'Émeline.

Merci à Hélène pour son soutien sans faille et ses mots d'encouragement réguliers, malgré la distance, et les moments de partage qui ressourcent (*Taizé*). Un grand merci au soutien sans faille d'Élia et Emma, mes acolytes depuis la prépa qui n'ont jamais cessé de croire en moi, même à distance. Un merci particulier à certaines TPE : le groupe des Clairettes bien sûr, et mon adorable trio de choc : Marianne, Marjorie et Charlotte, un groupe paré à toute

épreuve. Je suis également reconnaissante à tous les membres du groupe Leisse quilleurs et aux bronzés à Tignes, avec un premier prix pour ma marraine, Véro, qui tient son rôle parfaitement depuis le début.

Enfin, je n'oublie évidemment pas les membres de ma famille qui m'ont soutenue dans ce projet et ont toujours été présents pour moi. Je remercie mes grands-parents, mes parents et mes frères et sœur. Et pour terminer je tenais à remercier Samy, pour son soutien solide, particulièrement pendant ces derniers mois compliqués.

Liste des communications et travaux

Articles publiés ou soumis dans une revue internationale avec comité de lecture

Article 1 : Drapeau, C., Delolme, C., Chatain, V., Gautier, M., Blanc, D., Benzaazoua, M. and Lassabatère, L. (2017) Spatial and Temporal Stability of Major and Trace Element Leaching in Urban Stormwater Sediments, *Open Journal of Soil Science*, 7, 347-365

Article 2 : Drapeau, C., Delolme, C., Blanc, D., Chatain, V., Gautier, M., Lassabatère, L., (2018) Release and speciation of major and trace elements in stormwater sediments : experimentations and geochemical modeling, *En soumission, Science of the Total Environment*

Article 3 : Drapeau, C., Delolme, C., Vézin, C., Blanc, D., Baumgarlt, T., Edraki, M., and Lassabatère, L. (2018) Impact of calcite on pyrite solubility and mine drainage : an investigation using pure phases and geochemical modelling, *En soumission, Mine, Water and Environment*

Article 4 : Drapeau, C., Argane, R., Delolme, C., Blanc, D., Benzaazoua, M., Lassabatère, L., La mobilisation et la spéciation du plomb de déchets miniers : étude expérimentale et modélisation, *En phase de traduction, soumission prévue dans Mine, Water and Environment*

Communications dans un congrès national et international

Poster 1 : Drapeau, C., Lassabatère, L., Blanc, D., Delolme, C., (2015) Caractérisation et Modélisation Géochimique de la solubilisation des éléments dans les sédiments de l'assainissement urbain, *Les journées scientifiques du Groupe Francophone d'Humidimétrie et TraNsferts en Milieux Poreux, Paris, France* (cf. Annexe 4)

Poster 2 : Drapeau, C., Lassabatère, L., Blanc, D., Delolme, C., (2016) Impact of the volume of gaseous phase in closed reactors on Acid Neutralization Capacity results and modelling, *European Geosciences Union, Vienne, Autriche* (cf. Annexe 5)

Communication orale 1 : Drapeau, C., Lassabatère, L., Blanc, D., Delolme, C., (2016) Innovative method for the assessment of copper leaching in urban stormwater sediments, *Conférence Internationale NOVATECH, Stratégies et solutions durables pour une gestion durable de l'eau dans la ville, Lyon, France*

Communication orale 2 : Drapeau, C., Delolme, C., Lassabatere, L., (2017) Mobilisation et spéciation du zinc piégé dans des sédiments de l'assainissement urbain en fonction du

pH, *42^{ièmes} journées scientifiques du Groupe Francophone d'Humidimétrie et TraNsferts en Milieux Poreux, Paris, France*

Encadrement et enseignement

Encadrement master : Vézin, C., (2016) Compréhension du rôle de l'assemblage de phases minérales pures (Pyrite et Calcite) dans un dosage ANC et sa modélisation associée. Rapport de Master, Science de l'Environnement Industriel et Urbain, Université de Lyon, 83 p.

Encadrement : 6 groupes de trois ou quatre élèves dans le cadre du projet libre de Première année à l'École Nationale des Travaux Publics de l'État, Vaulx-en-Velin

Enseignement :

Travaux pratiques : *Hydrobiologie* (élèves de première année de l'ENTPE)

Travaux dirigés : *Modélisation géochimique* (élèves de master 2 - SEIU), *Probabilités* (élèves de première année de l'ENTPE)

Table des matières

Table des matières **xi**

Résumé et Abstract **xiii**

Table des figures **xv**

Liste des tableaux **xvii**

Introduction **1**

A) État de l'art **9**

1 Éléments traces métalliques **11**
1. 1 Sources des éléments traces métalliques 12
1. 2 Spéciation des ETM : risque sanitaire et environnemental 14
1. 3 Mobilisation des ETM 16
1. 4 Méthodes expérimentales utilisées pour caractériser la mobilité potentielle des ETM 19
1. 5 Outils de modélisation de mobilisation et spéciation des ETM 20

2 Matrices solides **25**
2. 1 Sédiments urbains des bassins d'infiltration 25
2. 2 Déchets miniers 31

B) Matériels et Méthodes **39**

1 Matrices solides étudiées et leur caractérisation **41**
1. 1 Bassin de Django Reinhardt à Chassieu 41
1. 2 Déchets miniers 47

2 Expérimentations et modélisation **51**
2. 1 Dosage de capacité de neutralisation acido-basique 51
2. 2 Modélisation géochimique 53

C) Sédiments urbains **59**

1 Stabilité de la mobilisation des éléments des sédiments urbains de Django Reinhardt - Article n° 1 **61**

2 Spéciation des éléments mobilisés des sédiments urbains Django Reinhardt - Article n° 2 **81**

D) Déchets miniers **105**

1 Modélisation des processus de drainage minier : une étude sur phases pures - Articles n° 3 **107**

2 Déchets miniers des mines de Zeida et Mibladen - Article n° 4 **127**

E) Mise en place d'une méthodologie générale basée sur l'association d'une phase expérimentale et de modélisation géochimique **147**

1 Un protocole expérimental modélisable à l'équilibre 149
2 Optimisation et exploitation des données 150
3 Méthodologie de modélisation géochimique de l'ANC-BNC 151
4 Étude et modélisation de la mobilité des éléments majeurs : une étape préalable indispensable 153
5 Nécessité de prendre en compte la matière organique 154
6 Prise en compte de la phase gazeuse 155
7 Proposition d'un protocole général 158

Conclusion générale et perspectives **161**

Bibliographie **169**

Annexes **179**

Annexe A : Le code PHREEQC associé à l'article 2 181
Annexe B : Le code PHREEQC associé à l'article 3 189
Annexe C : Le code PHREEQC associé à l'article 4 196
Annexe D : Poster pour le GFHN 203
Annexe E : Poster pour l'EGU 205

Résumé et Abstract

Résumé

Les sédiments urbains et résidus miniers sont deux sources de pollution potentielle pour l'environnement et plus particulièrement les eaux de surfaces ou les eaux souterraines. L'altération chimique de ces matrices solides par contact avec une source d'acidité ou d'alcalinité via l'air ou l'eau, est susceptible de se traduire par une dissolution des phases minérales et organiques et d'induire une mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques. Ces mécanismes sont encore mal décrits et modélisés pour ce type de matrice très complexe. Cette thèse étudie donc le potentiel de mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques de diverses matrices carbonatées ou non carbonatées (pour l'étude du drainage minier acide et neutre contaminé). En supplément, des matrices minérales pures ont été utilisées pour simuler en laboratoire des assemblages de phases et identifier les mécanismes croisés impliqués dans le drainage minier acide et neutre contaminé. Toutes ces matrices ont été soumises à des tests de capacité de neutralisation acido-basique (mise en contact avec une source de protons ou d'alcalinité), avec le suivi du pH (pouvoir tampon), de la conductivité et de la mobilisation élémentaire (majeurs et éléments traces métalliques). Les données expérimentales ont été modélisées avec le logiciel de spéciation géochimique PHREEQC. La combinaison des volets d'expérimentation et de modélisation, qui a très rarement été développée sur des matrices solides aussi complexes, a permis l'identification (i) des réactions de dissolution des phases constitutives des matrices polluées avec les réactions de sorption impliquées dans la mobilisation de leurs éléments majeurs et traces métalliques, (ii) de la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques dans ces matrices et dans les solutions en équilibre avec les phases solides. Ce travail de thèse permet donc d'aboutir à une méthodologie robuste, précise et réplicable permettant une caractérisation fine de la spéciation en phase liquide et solide des polluants métalliques dans les matrices contaminées. Cette méthodologie constitue une base cruciale pour comprendre et prédire l'évolution des matières solides contaminées (sédiments urbains et déchets miniers) en fonction des différents modes de gestion : dépollution, valorisation et recyclage.

Mots-clés

mobillisation - spéciation - éléments traces métalliques - capacité de neutralisation acido-basique - sédiments urbains - déchets miniers - modélisation géochimique

Abstract

Urban sediments and mine tailings constitute two potential sources of pollution for the environment, especially surface water or groundwater. The chemical alteration of these solid matrices by contact with a source of acidity or alkalinity via air or water is likely to result in the dissolution of the mineral and organic phases and to induce the mobilization of majors and trace elements. These mechanisms are still poorly described and modeled for this type of very complex matrices. This thesis investigates potential for the mobilization of major an trace metals elements of various contaminated complex matrices, including an urban infiltration basin sediment and two carbonated and non-carbonated mining waste (for the study of contaminated acid mining drainage and contaminated neutral drainage). Besides, pure minerals were used to simulate phase mixture at the laboratory and identifiy the crossed mechanisms involved in contaminated acid and neutral mine drainage. All these matrices were subjected to acid-base neutralization capacity tests (solides put into contact with a source of protons or alkalinity), with monitoring of the pH (buffer capacity), the conductivity and the elemental release (major and trace metal elements). Experimental data were modeled with the PHREEQC geochemical speciation software. The combination of experimental and modeling approaches, which had very rarely been developed on such complex solid matrices, allowed the identification of (i) the dissolution reactions of the constitutive phases of the polluted matrices with the sorption reactions involved in the mobilization of their major and trace metal elements, (ii) the speciation of the major and trace metal elements in these matrices and in solution in equilibrium with the solid phases. This thesis, therefore, leads to a robust, precise and replicable methodology allowing a fine characterization of liquid and solid phase speciation of metallic pollutants in contaminated matrices. This methodology constitutes a crucial basis for understanding and predicting the evolution of contaminated solids (urban sediments and mining waste) according to different management methods : decontamination, recovery, and recycling.

Keyworlds

release - speciation - metal trace elements - acid-basic neutralization capacity - urban sediments - mining waste - geochemical modeling

Table des figures

01 Contextes et caractéristiques principales des matrices complexes polluées étudiées (El-Mufleh et al. 2014 ; C. Durand 2003 ; R. Argane et al. 2016 ; Morin et Hutt 2001) 4
02 Articulations des différents travaux réalisés pendant ce doctorat 7

11 Illustration des différents mécanismes de mobilisation des ETM (Sposito 2004 ; Sigg, Stumm et Behra 2000 ; Alloway 1995 ; Manceau, Marcus et Tamura 2002) 17
12 Illustration du processus de modélisation 22

21 Schéma conceptuel de l'apport en MES anthropique dans les bassins d'infiltration des eaux pluviales. 27
22 Différents types de pollution, leurs origines et leurs polluants 28
23 Illustration des rapports entre les ETM dans les sédiments d'assainissement urbain, les valeurs seuils (VS) et les gammes de présence dans des sols "ordinaires" (SO) 29
24 Réactions possibles entre les ETM et les particules solides du milieu 30
25 Études et liens des éléments majeurs de sédiments de bassins d'infiltration 31
26 Illustration des processus de drainage minier 36

11 Localisation géographique du bassin Django Reinhardt à Chassieu 41
12 Photographies des bassins de Django Reinhardt à Chassieu 42
13 Fonctionnement des bassins de Django Reinhardt à Chassieu 43
14 Evolution de l'état d'agrégation des sédiments du bassin d'infiltration en fonction de l'utilisation du bassin 44
15 Illustration des positions des différents échantillons 44
16 Triangle de structure 46
17 Localisation géographique des mines de Zeida et Mibalden au Maroc dans la région de Moulouya 48
18 Photographies des stériles miniers de Zeida et Mibladen 48

21 Protocole expérimental du test 51
22 Illustration de l'étape de mise en solution 52
23 Photographie de la partie expérimentation, DEEP, INSA, Lyon 53
24 Code de modélisation PHREEQC des tests ANC-BNC 56
25 Mind map du protocole 58

01 Illustration de cinétique pour le pH : évolution entre t=0, t=44h et t=48h 150
02 Illustration de l'utilité de la courbe transformée 150

03 Illustration de l'utilité de la courbe de l'évolution du pH transformée : exemple de l'évolution des phases solides des sédiments du bassin DjR en fonction du pH lors du test ANC-BNC 151
04 Illustration des différents mécanismes de mobilisation des ETM 152
05 Illustration de l'importance des phases majeures 153
06 Impact de la matière organique sur le pH_0 (contact avec de l'eau pure) 155
07 Impact de la matière organique sur le pouvoir tampon dans un test ANC-BNC en fonction des équivalents H^+ ajoutés 155
08 Illustration des trois types de batchs étudiés 156
09 Impact de la phase gazeuse sur le pH 156
010 Impact de la phase gazeuse sur la dissolution de la calcite et de la pyrite 157
011 Impact de la phase gazeuse sur la mobilisation du calcium et du fer 157
012 Quantités des phases gazeuses du batch en fonction du pH selon les scénarios . . 157
013 Étapes du protocole de modélisation géochimique d'une matrice complexe polluée 159
014 La chronologie des différents travaux réalisés pendant ce doctorat 164

Liste des tableaux

11 Teneurs en ETM dans les roches en ppm (Académie des sciences, 2015) 12
12 Utilisations et origines des composés du chrome, (INERIS 2005a) 13
13 Utilisations et origines des composés du cuivre, (INERIS 2005b) 13
14 Utilisations et origines des composés du plomb, (INERIS 2016) 14
15 Utilisations et origines des composés du zinc, (INERIS 2005c) 14
16 Logiciels géochimiques communément utilisés 21

21 Réactions d'oxydation de quelques phases minérales sulfurées 35
22 Réactions de dissolution de phases carbonatées des déchets miniers 35

11 Composition des trois assemblages 47

21 Les différences applications du protocole entre les matrices étudiées 54
22 Les différents blocs utilisés pour représenter le batch de l'ANC-BNC 56

Glossaire

AFNOR	Association Française de Normalisation
Al	Aluminium
ANC-BNC	Acid Neutralization Capacity - Basic Neutralization Capacity
ARS	Agence Régionale de Santé
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
Ca	Calcium
CO	Carbone Organique
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
DEEP	laboratoire Déchets Eaux Environnement et Pollutions
DDIE	Directive sur les Déchets de l'Industrie Extractive
DjR	Django Reinhardt
DM	Déchets Miniers
DMA	Drainage Minier Acide
DNC	Drainage Neutre Contaminé
DREAL	Direction Régionale de l'Environnement, l'Aménagement et du Logement
DRX	Diffraction des Rayons X
EC2CO	Projet "Écosphère Continentale et Côtière"
ETM	Éléments Traces Métalliques
Fe	Fer
GEODERIS	Groupement d'Intérêt Public constitué entre le BRGM et l'INERIS
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy
IPE	équipe du LEHNA : Impacts des Polluants sur les Écosystèmes
INERIS	Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des RISques
LEHNA	Laboratoire d'Écologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés
MEB-EDX	Microscopie Électronique à Balayage couplée à une sonde d'analyse Dispersive en Énergie
MES	Matières En Suspension
MO	Matière Organique
MS	Matières Sèches
MTES	Ministère de la Transition Écologique et Solidaire
OTHU	Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine
P	Phosphore
Pb	Plomb
PCB	PolyChloroBiphényles
pH	Potentiel Hydrogène
ppm	Partie Par Million
SARM	Service d'Analyse des Roches et des Minéraux
S	Soufre
Si	Silicium
UE	Union Européenne
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
Zn	Zinc

Introduction

Contexte

Dans les terres polluées, les éléments traces métalliques présentent des risques environnementaux et sanitaires majeurs. Ils proviennent principalement de l'héritage de l'activité industrielle du 20ième siècle, du développement urbain et de l'intensification de la production agricole. La réglementation actuelle permet un meilleur suivi et une meilleure protection de la diffusion et de la circulation de ces éléments traces métalliques (ETM) dans les différents compartiments de l'environnement mais cette problématique est toujours d'actualité. Malgré la mise en place de valeurs seuils, de suivi et de contrôle, cette présence est ubiquitaire et peut entraîner des risques environnementaux et sanitaires majeurs (Organization 2004 ; Dameron et Howe 1998 ; Ruban 2009).

Afin d'appréhender les propriétés géochimiques des terres polluées et la mobilisation et la spéciation des ETM qu'elles contiennent, ce travail de doctorat porte sur deux typologies de matrices complexes polluées très différentes : les sédiments de l'assainissement pluvial et les déchets miniers. Dans les deux cas, les risques sanitaires et environnementaux sont importants et la gestion de ces terres très complexes. Les paragraphes suivants présentent le contexte relatif à chacune d'entre elles. Les contextes de formation et de gestion de ces matrices polluées sont présentées en figure 01.

D'un point de vu réglementaire, ces différentes matrices solides sont considérées comme des déchets. Effectivement, il est possible d'assimiler les sédiments de bassin d'infiltration des eaux pluviales aux boues de dragage, réglementé par l'article R.541-8 du code de l'environnement relatif à la classification des déchets. Il en est de même pour les déchets miniers qui sont eux, réglementés par le code minier et la Directive sur les Déchets de l'Industrie Extractive du 15 mars 2006.

Les sédiments de bassin d'infiltration des eaux pluviales

Dans un milieu urbain qui se densifie et s'imperméabilise, la gestion des eaux pluviales est une problématique majeure. D'où les études portant sur les ouvrages de décantation et d'infiltration des eaux pluviales. Ces derniers ont été développés pour faciliter l'infiltration des eaux pluviales issues des bassins versants urbains et péri-urbains dans le but de recharger les nappes phréatiques et de limiter le rejet direct dans les milieux récepteurs de surface. Ces ouvrages concentrent les apports d'eaux pluviales de bassins versants, sur des surfaces de sols de quelques hectares. Les matières en suspension provenant de l'érosion du bassin versant urbain s'accumulent en surface des bassins pour former une couche sédimentaire très organique (10 à 20 % de MO) et parfois très contaminée (éléments traces métalliques, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, pesticides, polychlorobiphényles - PCB...). Les quantités à gérer, bien que moindres par rapport aux déchets miniers, représentent un volume significatif avec près de 6 millions de tonnes de matières sèches à l'échelle du territoire français (RUBAN et al. 2003).

Si les acteurs opérationnels et la communauté scientifique s'accordent sur l'efficacité des ouvrages dans leurs premières années de fonctionnement, l'effet sur le long terme est beaucoup plus controversé. Effectivement, la sédimentation en fond de bassin diminue leurs capacités de filtration et d'infiltration des eaux pluviales, ce qui nécessite un curage récurent afin de maintenir les fonctions hydrauliques et d'épuration. Mais ces terres curées sont souvent chargées en polluants (ETM, hydrocarbures...) (C. Durand 2003 ; Gromaire·Mertz 2000 ; Legret et Pagotto 1999). Après de nombreuses études sur certains ouvrages qui permettent de connaître les principales caractéristique géochimiques de ces sédiments, il convient aujourd'hui d'apporter des éléments de connaissance plus généralisables sur ces

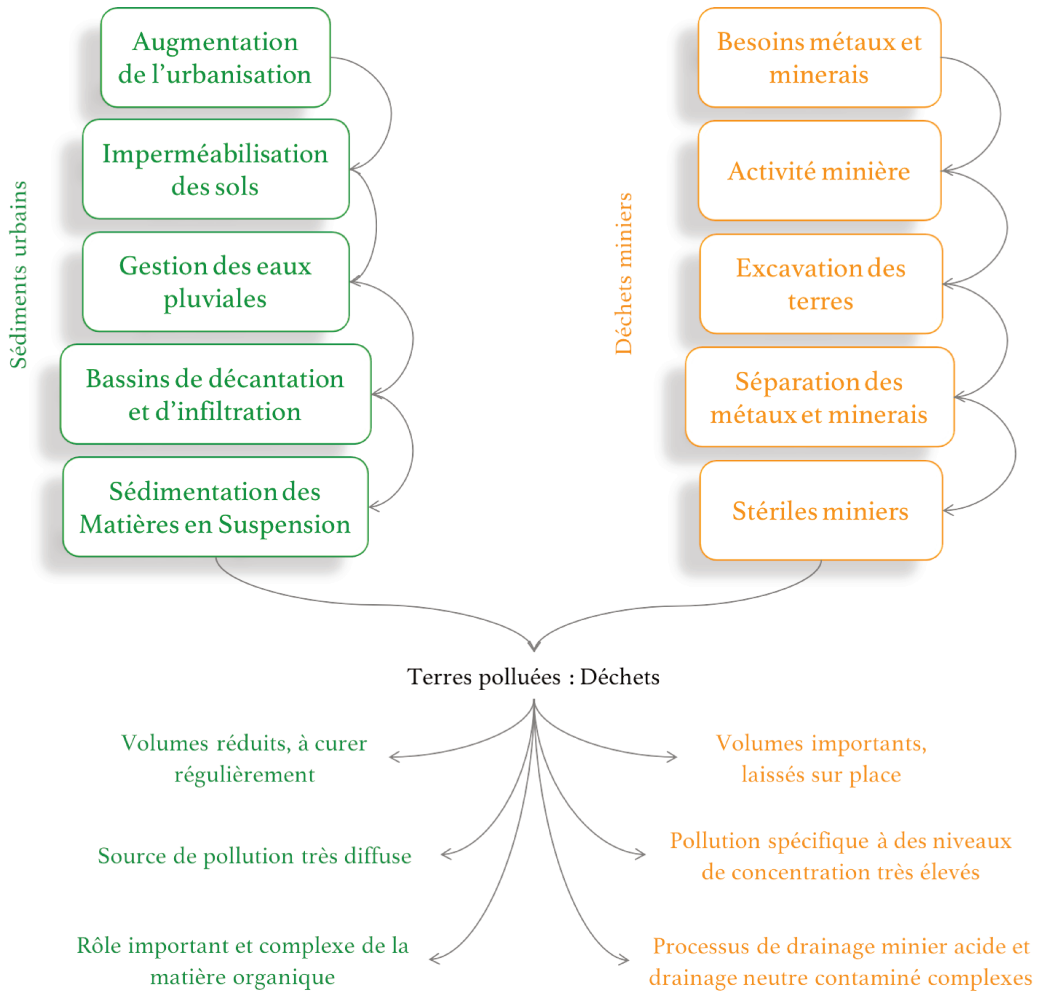


FIGURE 01 – Contextes et caractéristiques principales des matrices complexes polluées étudiées (EL-MUFLEH et al. 2014 ; C. DURAND 2003 ; R. ARGANE et al. 2016 ; MORIN et HUTT 2001)

matrices afin de (i) mieux gérer l'ouvrage d'infiltration, (ii) connaître le risque de contamination chimique et microbiologique de la nappe réceptrice,(iii) décider de leur devenir en cas de curage (traitement physique ou biologique, filière de valorisation après traitement). Il faut pour cela caractériser finement les propriétés géochimiques des sédiments et surtout comprendre, au mieux, les principaux mécanismes de mobilisation des polluants piégés dans ces ouvrages et notamment les ETM.

L'origine de la pollution dans ces terres polluées est diffuse et provient de sources très diverses qui sont encore mal identifiées car très complexes. Par ailleurs le rôle de la matière organique, souvent en quantité importante, rajoute une complexité supplémentaire dans les mécanismes de mobilisation des différents polluants (Figure 01).

Les déchets miniers

L'activité minière permet de satisfaire la demande de ressources en métaux et minéraux, nécessaires au développement d'infrastructures et à l'amélioration de la qualité de vie de la population par la fabrication de biens et de matériaux. Cependant, cette activité entraîne une production de rejets solides conséquents. Ces rejets sont souvent traités pour séparer les métaux et minerais exploitables. Mais, même sans traitement, le changement de conditions environnementales qu'ils subissent suite à leur excavation et donc leur mise en contact avec l'atmosphère et les eaux de ruissellement, conduit à la production de *lixiviats* fortement

contaminés et souvent très acides.

En France, les activités minières passées (abandon des mines) et à venir sont à l'origine de problèmes environnementaux et sanitaires importants. Un de ces problèmes provient de la gestion des sites en phases de post-exploitation et particulièrement de la gestion des déchets. La problématique est d'autant plus importante que le volume de ces déchets est conséquent. En effet, les déchets des industries extractives constituent un des flux majeurs de déchets dans l'UE avec près de 400 millions de tonnes de déchets par an estimés en 2014 (Rossi et Gasquet 2014).

La complexité particulière des déchets miniers provient des phénomènes caractéristiques que sont le drainage minier acide (DMA) et le drainage neutre contaminé (DNC). Ces phénomènes résultent de l'oxydation naturelle de divers minéraux présents dans ces déchets, dont par exemple les sulfures (comme la pyrite FeS_2). En s'altérant, ces derniers peuvent entraîner la mobilisation dans l'environnement d'importantes quantités de polluants (souvent ETM) (figure 01). Le DMA, le plus connu, génère par ailleurs de l'acidité, amplifiant le phénomène de dissolution des phases minérales porteuses d'ETM mais également de détérioration des écosystèmes recevant le *lixiviat*. Étant donnés les volumes conséquents de ces matrices complexes, la gestion respectueuse de l'environnement et durable de ces déchets est donc primordiale. C'est pour cela qu'il nous paraît nécessaire de comprendre ces mécanismes, de savoir les modéliser et de décrire la spéciation des éléments mobilisés afin de pouvoir anticiper toutes les conséquences du choix des modes de gestion de ces terres polluées sur leur impact environnementaux et sanitaire.

Les questions principales à aborder

Actuellement, la détermination des impacts potentiels des ETM se définit toujours principalement par leur concentration totale dans les terres polluées, par contre la spéciation des éléments dans ces terres et dans le *lixiviat*, qui peut être produit sous l'influence des eaux de pluie, est très peu prise en considération. Par ailleurs, la modélisation géochimique des processus de mobilisation est très peu développée, particulièrement sur des matrices aussi complexes que sont les déchets miniers et les sédiments urbains, ce qui rend très difficile toute tentative de généralisation de processus ou de prévision des impacts liés à des modes de gestion de ces terres. Enfin, il n'existe actuellement pas de protocole général de caractérisation du comportement de ces matrices permettant de gérer au mieux leur devenir et leur traitement.

Il faut donc arriver à produire des connaissances générales facilitant l'identification des mécanismes majeurs qui contrôlent la mobilité des ETM dans ce type de matrices solides. Nous pensons que ces connaissances peuvent être produites grâce à la mise en place de méthodologies de caractérisation adaptées à cet objectif et applicables à différents types de matrices solides et surtout en les associant systématiquement à la modélisation géochimique de systèmes étudiés. Pour ce faire, nous avons choisi de travailler de façon assez classique sur l'influence du pH sur le devenir des éléments majeurs et traces métalliques dans des matrices réelles et modèles utilisées dans ce travail de thèse.

Dans ce contexte, les questions principales auxquelles nous souhaitons apporter des réponses, à travers ce travail de doctorat, sont :

- Comment décrire et comprendre la mobilisation et la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques présents dans une matrice solide complexe polluée, afin de comprendre les mécanismes géochimiques impliqués et par conséquent l'impact environnemental et sanitaire potentiel ?

- Est-ce que les propriétés géochimiques (mobilité potentielle des éléments majeurs et traces métalliques) de ces matrices sont stables temporellement et spatialement de façon à pouvoir travailler sur des mécanismes prépondérants et éventuellement généralisables par type de matrice ?
- Plus spécifiquement, est-ce que nous sommes en mesure de modéliser correctement les processus de DMA et DNC ?
- Enfin, pour étendre cette compréhension sur les sédiments urbains et les déchets miniers à tout type de matrice complexe polluée il s'agira d'identifier les différents paramètres à prendre en compte pour obtenir une modélisation géochimique représentative, fiable et satisfaisante pour tout type de matrice.

Ces questions seront développées et précisées tout au long de la rédaction de ce manuscrit. Elles permettent de justifier les différents objectifs présentés dans le paragraphe suivant.

Objectifs de la thèse

Ainsi, ces différentes questions ont permis de décrire les différents objectifs de ce travail de doctorat en trois thèmes principaux que l'on peut définir simplement en une partie expérimentale, une partie de modélisation géochimique et une partie de mise en place d'un protocole général. Ces différents thèmes, ainsi que leurs sous-thèmes sont explicités ci-après.

- Caractérisation du potentiel de mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques par le test ANC-BNC (test de capacité de neutralisation acido-basique : *Acid Neutralization Capacity* et *Basic Neutralization Capacity*).
  - Mise en place d'une phase expérimentale réplicable, fiable, peu coûteuse, à l'équilibre thermodynamique et modélisable
  - Variabilité temporelle et spatiale de la mobilisation des éléments des sédiments d'un bassin d'infiltration d'eaux pluviales
  - Représentativité des phénomènes de DMA et DNC : application à un assemblage de phases pures et étude de matrices réelles
- Représentation de la mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques par un modèle géochimique et caractérisation de la spéciation de ces éléments, en fonction du pH
  - Identification des mécanismes de mobilisation des éléments des sédiments d'un bassin d'infiltration et de déchets miniers
  - Validation des phénomènes de DMA et DNC : par investigation d'un assemblage de phases pures et application à des cas réels
  - Détermination de la spéciation des éléments des sédiments d'un bassin d'infiltration et de déchets miniers
- Mise en place d'un protocole général sur la modélisation géochimique à partir du test ANC-BNC pour simuler la mobilité des éléments majeurs et traces métalliques
  - Définition et caractérisation de la représentation des mécanismes de mobilisation des éléments (dissolution, complexation, échange d'ions...)
  - Travail sur des assemblages de phases pures pour mettre en place la méthodologie sur la mobilisation des éléments majeurs et la représentation des phénomènes de DMA et DNC.
  - Application du protocole général sur les sédiments urbains de bassin d'infiltration et sur les déchets miniers réels et complexes
  - Complément et précision du protocole général grâce aux retours d'expériences des différentes applications

L'objectif final, sur le long terme, et qui a engendré l'initiative de ces travaux reste une compréhension des propriétés géochimiques de ces terres polluées et des éléments potentiellement mobilisés et la mise au point d'un outil pour la caractérisation de la réactivité des matrices polluées. En effet, pour chacun des exemples étudiés ici, et pour les matrices polluées en règle général, il existe de nombreuses techniques de dépollution ou de valorisation mais elles sont souvent très coûteuses. L'objectif final serait donc de faciliter la gestion de ces matrices en anticipant la réactivité chimique de ces matrices en fonction de leur devenir grâce à un protocole applicable préalablement sur tout type de matrice polluée.

Organisation du mémoire de thèse

La figure 02 présente la structure de ce travail de doctorat. En effet, c'est l'association du test expérimental de capacité de neutralisation acido-basique et de la modélisation géochimique de cette expérimentation, présentés dans la deuxième partie **Matériels et Méthodes**, qui est le socle de ce travail et a permis la production des différents résultats. Les premières applications sur les **Sédiments Urbains** sont présentées en troisième partie de ce manuscrit et celles sur les **Déchets Miniers** en quatrième partie. C'est grâce au regroupement de toutes les informations collectées et analysées lors de ces différents travaux qu'il a été possible de présenter une cinquième partie synthétisant une **Méthodologie Générale** applicable sur tous types de matrices polluées. Le code couleur sera suivi tout au long du manuscrit. Il est important de préciser que cette thèse a été rédigée sous la forme de "thèse sur articles". Ainsi, chacune des parties étant indépendantes, peut se lire seule. C'est pourquoi, il est également possible de trouver quelques répétitions entre les différents chapitres.

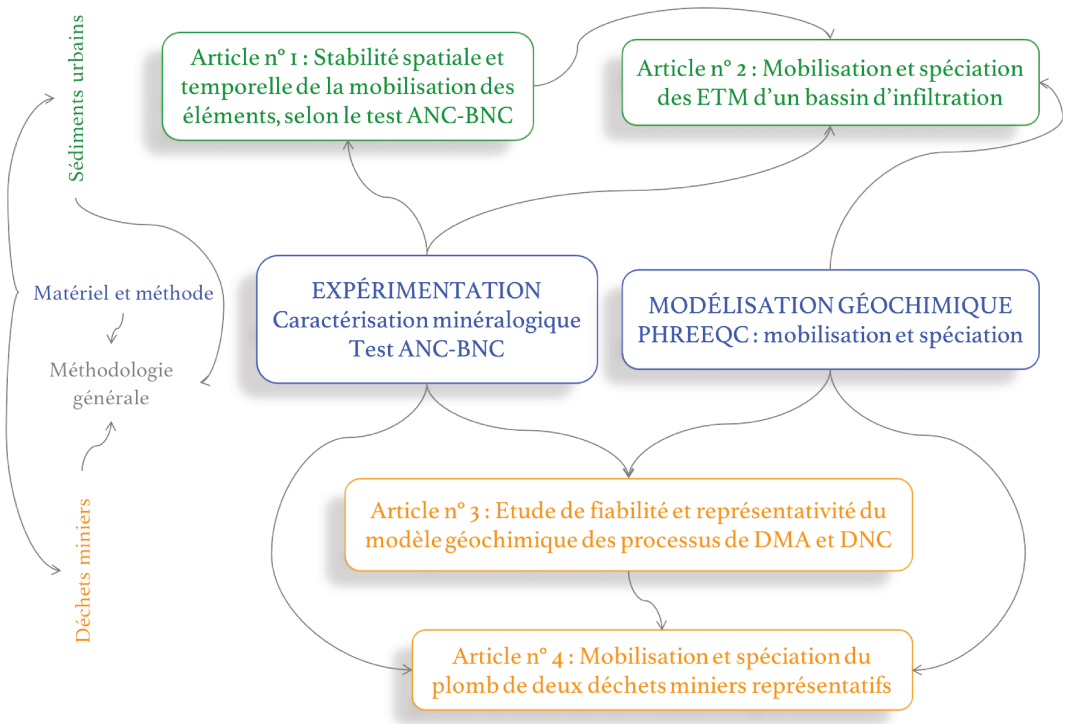


FIGURE 02 – Articulations des différents travaux réalisés pendant ce doctorat

La première partie de ce manuscrit présente l'**État de l'art**. Le premier chapitre porte sur les connaissances actuelles sur les éléments traces métalliques en général, sur leurs origines, leur spéciation et les phénomènes de mobilisation. L'étude porte plus particulièrement

sur le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). Un point sur les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser la mobilité potentielle des ETM ainsi que les outils de modélisation de la mobilisation et de la spéciation des ETM sera développé. Un second chapitre traite des types de matrices particulièrement étudiées lors de ce doctorat. Il y a donc un point détaillé sur les connaissances des ETM dans les sédiments des bassins d'infiltration et dans les déchets miniers.

La seconde partie **Matériels et Méthodes** est composée de deux chapitres. Le premier présente les deux types de matrices complexes polluées étudiées précisément ici, soit : (i) les sédiments du bassin d'infiltration Django Reinhardt (DjR) à Chassieu dans l'Est lyonnais en France et (ii) les déchets miniers des mines de Zeida et Mibladen de la région de Moulouya au Maroc. On y trouve la localisation des différents sites dans lesquels les échantillons ont été prélevés. Le chapitre suivant détaille le protocole expérimental appliqué à ces matrices complexes polluées : le dosage de capacité de neutralisation acido-basique. Un autre point du chapitre porte sur la modélisation géochimique, le logiciel géochimique PHREEQC et les méthodes de représentations des différents processus géochimiques de mobilisation des éléments.

La troisième partie **Sédiments Urbains** développe les résultats, analyses et discussions des travaux effectués sur les sédiments urbains du bassin DjR. Elle est composée des deux premiers articles scientifiques produit lors de ce doctorat. Le premier article traite de la stabilité spatiale et temporelle de la mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques d'un sédiment issu d'un bassin d'infiltration, par l'analyse des résultats de test ANC-BNC sur différents paramètres (pH, potentiel d'oxydoréduction, conductivité, Al, Ca, Fe, P, S, Si, Cu, Zn et carbone total) sur 3 zones d'échantillonnage effectuées en 2013 et une zone d'échantillonnage effectuée en 2015. Par la suite, le second article introduit, sur les résultats expérimentaux de 2015, la modélisation géochimique qui permet de représenter la mobilisation de différents éléments majeurs et traces métalliques (Al, Ca, Fe, P, S, Si, Cr, Cu, Pb, Zn) et la spéciation en fonction du pH.

La quatrième partie présente les résultats des travaux portant sur les **Déchets Miniers**. Il est également composé de deux articles. Le premier article est un article préliminaire qui développe le travail effectué sur des assemblages de phases pures (calcite, pyrite et quartz) représentatifs des différents types de déchets miniers : carbonatés ou non. Ceci a pour objectif de comprendre, vérifier et analyser la bonne prise en compte des processus de DMA et DNC dans la modélisation de la mobilisation des éléments majeurs. Cet article a également permis de valider les premières étapes de la méthodologie générale. Le second article est l'application de cette méthodologie sur deux exemples de déchets miniers : la mine de Zeida et la mine de Mibladen. C'est plus précisément la mobilisation et la spéciation du plomb en fonction du pH qui ont été étudiées dans cet article.

Pour finir, la cinquième et dernière partie : la **Méthodologie Générale** synthétise tous les apports fournis par les différentes études précédentes. C'est donc la présentation des différents points importants pour l'ébauche d'une méthodologie générale applicable sur tout type de matrice complexe polluée. Cette partie détaille particulièrement l'importance de certains points qui ont posé des problèmes ou qui ont nécessité un travail particulier notamment par rapport à la modélisation. Ce sont surtout des points qu'il nous paraît important d'aborder dans une méthodologie générale pour asseoir sa reproductibilité. C'est le cas de l'introduction de la phase gazeuse qui est présente dans les batchs utilisés pour les tests ANC-BNC, des mécanismes de complexation de surface et du phénomène d'échange d'ions.

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Éléments traces métalliques

Introduction

Les éléments traces métalliques sont présents en traces dans les différents compartiments de l'environnement : entre $0,001$ *ppm* et 700 *ppm* en moyenne. Si ces éléments sont présents à l'état de traces de manière naturelle, l'Homme a perturbé très significativement les cycles biogéochimiques. En effet, les ETM sont présents dans de nombreux composants nécessaires aux activités humaines (le plomb pour les batteries et peintures, le chrome comme pigment rouge, le cuivre en électronique, le zinc en automobile et en bâtiment, etc.) extraits par l'industrie minière (R. Argane et al. 2016 ; Rossi et Gasquet 2014). Certains sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants (cuivre, zinc, sélénium), mais ils sont tous toxiques à partir d'un certain seuil, ou encore toxiques sous une forme chimique bio-disponible. Les ETM présentent tous des risques sanitaires (Simate et Ndlovu 2014). Ainsi, lorsqu'ils deviennent mobiles, ils peuvent présenter un danger pour les écosystèmes. Cela explique leur suivi (parfois règlementaire) dans l'eau, l'air, les sols, etc.

Ils ne sont pas dégradables et sont donc des contaminants potentiellement problématiques pour les écosystèmes, et particulièrement pour les êtres vivants en fin de la chaîne alimentaire qui les concentrent par bioaccumulation (oiseaux, prédateurs, cétacés, jusqu'à l'homme). Ils sont classés par ordre décroissant de toxicité tel qu'il suit : Cd » Pb $>$ Ni $>$ Cu / Cr $>$ Zn (Sigg, Stumm et Behra 2000). L'impact dépend de l'espèce chimique considérée, de la concentration, du contexte environnemental et de leur disponibilité (mobilité). Les différences de toxicités des ETM mettent en évidence l'importance de la spéciation de ces éléments dans la compréhension de la mobilité et de la toxicité de ces derniers. Il parait donc primordial de comprendre finement la mobilisation des éléments, jusqu'à la spéciation précise, afin de pouvoir évaluer correctement le risque réel et de mettre en place une gestion adéquate des différents compartiments de l'environnement. Une attention particulière est portée dans ce travail sur la contamination des sols. Ce compartiment a très longtemps été oublié en comparaison avec le compartiment aquatique, l'air et la biocénnose. Or, les sols sont le lieu de mécanismes majeurs du cycle environnemental des ETM à l'interface entre l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère (Sposito 2004).

Cette thèse s'intéresse plus particulièrement au chrome, au cuivre, au plomb et au zinc. Ils ont été sélectionnés pour leur toxicité sur les êtres vivants et leurs concentrations fortes dans les sédiments urbains et les déchets miniers qui sont précisément étudiés ici. Ce chapitre présentera l'état de l'art sur l'origine naturelle et anthropique, la spéciation, la biodisponibilité, la toxicité et la mobilité des ETM pré-cités. Il portera également sur les méthodes expérimentales et les outils de modélisation actuels permettant de caractériser la mobilité potentielle des éléments traces métalliques présents dans des matrices solides complexes

contaminées par ces ETM.

1. 1 Sources des éléments traces métalliques

1. 1. 1 Les sources naturelles

Les roches primaires, magmatiques et sédimentaires, contiennent des ETM, dont les teneurs sont présentées dans le tableau 11 pour les quatre éléments considérés plus précisément ici. Si les roches contiennent du soufre, beaucoup de ces éléments vont s'y associer plutôt qu'avec les silicates ou les oxydes, ils sont dits *chalcophiles*, par opposition aux *lithophiles*. Les roches proches de la surface du sol contiennent certains minéraux instables. C'est le cas particulièrement de ceux contenant du soufre, qui sont altérés par oxydation principalement pour former des minéraux enrichis en oxygène. Si la majorité des sols naturels ne contiennent que peu d'éléments traces métalliques, il existe des cas où ils peuvent atteindre le millier de ppm ($> 0.01\%$) (R. Argane et al. 2016 ; Gao et al. 2015). En France, ces zones représentent seulement quelques pour cent du territoire. Ce sont des zones d'anomalie géologique.

Tableau 11 – Teneurs en ETM dans les roches en ppm (Académie des sciences, 2015)

		Chrome	**Cuivre**	**Plomb**	**Zinc**
Roches	basiques	$170 - 200$	$60 - 120$	$3 - 8$	$80 - 120$
	intermédiaires	$15 - 50$	$15 - 80$	$12 - 15$	$40 - 100$
	acides	$4 - 25$	$10 - 30$	$15 - 24$	$40 - 60$
	argileuses/sableuses	$20 - 40$	$5 - 30$	$5 - 10$	$15 - 30$
	grès	$20 - 40$	$5 - 30$	$5 - 10$	$15 - 30$
	carbonates	$5 - 16$	$2 - 10$	$5 - 10$	$10 - 25$

La chromite ($FeCr_2O_4$) est la forme minérale majoritaire du **chrome**. Ce dernier ne se trouve pas à l'état natif. Principalement concentrés dans les roches, seuls les composés trivalents et hexavalents sont détectés dans l'environnement de manière significative. Le **cuivre** se retrouve principalement dans la térahédrite ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), l'énargite (Cu_3AsS_4) ou la cuprite (Cu_2O). La chalcopyrite ($Cu_2S, Fe_2S_4)_3$) est sa forme minérale majoritaire, mais il se trouve également dans l'azurite ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$), la bornite (Cu_3FeS_4), la chalcocite (Cu_2S) et la malachite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$). C'est dans ces derniers que sa teneur est la plus importante, entre 0.5% et 5%, contre environ 0.01% dans les roches volcaniques et 0.0055% dans les roches cristallines (INERIS 2005b). Le **plomb** est un élément trace naturel qui est rarement sous forme libre, principalement sous forme inorganique. Les minéraux principaux contenant du plomb sont la galène (PbS), la cérusite ($PbCO_3$) et l'anglésite ($PbSO_4$). À l'état naturel, le **zinc** est présent dans l'écorce terrestre sous différentes formes : sulfurée (blende), smithsonite ($ZnCO_3$), hémimorphite ($Zn_4[(OH_2Si_2O_7]H_2O$) et hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$). Le zinc naturel est présent dans les roches magmatiques. Dans l'air, il provient du transport éolien, des éruptions volcaniques, des feux de forêts, d'émission d'aérosols marins.

1. 1. 2 Origines anthropiques

Les origines anthropiques des ETM sont multiples : l'activité industrielle (sites anciens ou actuels), le développement urbain (transport, vie urbaine, tourisme), l'activité minière et l'activité agricole. La pollution qui en résulte peut être localisée, de proximité ou diffuse à grande distance. Elle se propage par voie atmosphérique ou aquatique, par le stockage des déchets ou encore la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Les acteurs susceptibles d'être source de pollution sont ceux où l'on travaille avec les éléments traces métalliques, ou des matériaux les contenant, jusqu'aux produits finaux que l'on récupère et stocke sous

le statut de déchets. Les sites miniers sont des zones particulièrement importantes de par leur forte concentration en ETM dans les roches natives extraites et dans les sous-produits qui sont générés lors du processus d'extraction (Khalil et al. 2013 ; Forsyth et al. 2013 ; Azam et Q. Li 2010 ; Baghdad et al. 2006).

Le **chrome** se trouve dans la composition d'aciers inoxydables, spéciaux et d'alliages. Ses propriétés lui permettent d'améliorer la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Ces différents composés, présentés dans le tableau 12, présentent de nombreuses utilisations.

Tableau 12 – Utilisations et origines des composés du chrome, (INERIS 2005a)

Espèce	**Formule**	**Utilisation**
Chromate de sodium	Na_2CrO_4	Fabrication d'autres composés chromés
Dichromate de sodium	$Na_2Cr_2O_7$	Conservation du bois, vitamines K, cire, chromage électrolytique, mordançage
Trioxyde de chrome	CrO_3	Chromage électrolytique, conservation du bois, catalyseurs, bandes magnétiques, pigments
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Teintures, catalyseurs, agents colorants, pigments, conservation du bois
Dichromate d'ammonium	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	Bandes magnétiques, catalyseurs, pigments, mordançage

Le **cuivre** élémentaire est présent sous différentes formes solides. Le cuivre élémentaire possède des propriétés physiques (principalement sa conductibilité électrique et thermique) qui font de lui l'un des ETM les plus utilisés : matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, transformateurs...), plomberie, équipements industriels, automobiles ou encore en chaudronnerie. Mais ses différents composés sont également très utilisés dans différents secteurs économiques (tableau 13).

Tableau 13 – Utilisations et origines des composés du cuivre, (INERIS 2005b)

Espèce	**Formule**	**Utilisation**
Acétate de cuivre	$Cu(CH_3COO)_2$	Catalyseur, pigment, fongicide, insecticide
Chlorure cuivrique	$CuCl_2$	Catalyseur, agent désodorisant, désulfurant ou purifiant, encres, fixateur photographique, colorants, bains d'électrolyte, conservation du bois, raffinage
Chlorure cuivreux	CuCl	Catalyseur, désulfurant, dénitritation, fixateur
Oxyde cuivrique	CuO	Catalyseur, pigment, électrode, agent de polissage, peinture bateaux ("anti-fouling")
Oxyde cuivreux	Cu_2O	Pigment, cellules photoélectriques, pâte brasure, fongicide, antiseptique, peintures, pyrotechnique, conservation du bois, insecticide, catalyseur
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$	Détection/élimination eau, fongicide, bactéricide, herbicides, bouillie bordelaise, conservation bois, tannage, électrolyte, raffinage, pigment, photographie, pyrotechnique, antiseptique astringent

Le **plomb** est utilisé principalement dans le secteur des batteries électriques : 65 à 70%. Les autres usages sont les radiateurs automobiles, les munitions, les alliages, les enrobages de câbles, les produits extrudés... Les nouvelles technologies sont de plus en plus consommatrices de plomb : protection contre l'exposition aux rayonnements (imagerie médicale...) et supraconducteurs (calculateurs hyper-rapides). Les différents usages des composés du plomb sont présentés dans le tableau 14.

Le **zinc** est utilisé majoritairement pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion. Il fait parti de divers alliages (laiton, bronze...). Il est utilisé dans plusieurs secteurs industriels : automobile, voix ferrées, construction, produits laminés ou formés. C'est un intermédiaire dans la production d'autres produits composés de zinc tout en étant un agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

TABLEAU 14 – Utilisations et origines des composés du plomb, (INERIS 2016)

Espèce	**Formule**	**Utilisation**
Acétate de plomb	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	Teinture du coton, peintures "antifouling", industrie cosmétique
Carbonate de plomb - Cérusite	$PbCO_3$	Ciments, mastics, céramiques
Carbonate basique de plomb	$(PbCO_3)_2$ $Pb(OH)_2$	Catalyseur, pigment, graisses lubrifiantes, peintures UV, polymères PVC, filets de pêche
Oxyde de plomb	PbO	Batteries électriques, verrerie technique, tubes cathodiques, cristallerie, céramiques, pigments, verres optiques
Dioxyde de plomb	PbO_2	Batteries électriques, allumettes, pigments, produits pyrotechniques, explosifs, catalyseur
Tétraoxyde de plomb	Pb_3O_4	Verrerie technique, cristallerie, peintures anticorrosion, vernis, allumettes
Sulfure de plomb - Galène	PbS	Production du plomb métal
Sulfate de plomb - Cérusite	$PbSO_4$	Aucune application significative

TABLEAU 15 – Utilisations et origines des composés du zinc, (INERIS 2005c)

Espèce	**Formule**	**Utilisation**
Chlorure de zinc	Cl_2Zn	Galvanoplastie, fonderie, soudure, agents conducteur, synthèse de médicaments et vitamines, fongicides, teintures, encres
Distearate de zinc	$Zn(C_8H_{35}O_2)_2$	Stabilisant, lubrifiant, caoutchouc, papier, textiles, peintures, laques, vernis, cosmétique et pharmaceutique
Oxyde de zinc	ZnO	Caoutchouc, pneumatiques, chimie, verre, céramique, ferrites, peintures, additif, catalyseur, alimentation animale, cosmétiques, médicaments
Phosphate de zinc	$Zn_3(PO_4)_2$	Pigment anticorrosion, protection métaux
Sulfate de zinc - Blende	$ZnSO_4$	Fertilisants, pesticides, additifs, médicaments, chimie

1. 2 Spéciation des ETM : risque sanitaire et environnemental

La **spéciation** d'un ETM est définie comme la distribution d'un élément sous ses différentes formes chimiques en phase liquide (SIGG, STUMM et BEHRA 2000) mais également en phase solide, complexée ou adsorbée (TACK et VERLOO 1995). Ce paragraphe montre l'importance de la spéciation des ETM dans la détermination de leur impact sanitaire et environnemental (SIMATE et NDLOVU 2014).

1. 2. 1 Chrome

Les principales sources d'expositions au **chrome** sont anthropiques, et plus précisément liées à l'émission de cet élément dans l'atmosphère par l'industrie chimique, la combustion de gaz, d'huile et de charbon. Ces particules fines atmosphériques se déposent sur le sol, aidées par les précipitations. Les concentrations dans l'air sont inférieures à $10 ng/m^3$, dans l'eau comprises entre 1 à 10 $\mu g/L$, dans les sols autour de 50 mg/kg et dans les sédiments inférieures à $100 mg/kg$ (INERIS 2005a).

Le chrome est le plus soluble dans l'eau sous sa forme oxydée (VI). Dans le sol, il est principalement sous sa forme (III), c'est cette forme qui est la moins mobile. Le peu de chrome (VI), mobile dans le sol, est transformé en chrome (III) dans les sédiments, particulièrement en conditions anaérobies et à pH acide. Dans l'air, le chrome et ses différents composés sont peu volatiles. Dans les organismes aquatiques, le chrome ne se bio-accumule pas sous sa forme (VI), contrairement à ses formes (III) et (IV). Dans les organismes terrestres, différentes études mettent en évidence des processus de bio-accumulation. On peut souligner que pour les végétaux, la concentration de chrome est plus importante dans les racines que dans les feuilles. Ce sont les graines qui accumulent le moins cet élément (INERIS 2005a). D'après les études de *Barceloux, 1999*, les quantités accumulées dans les organismes vivants dépendent grandement de la spéciation du chrome. Par exemple, l'absorption pulmonaire

du chrome chez l'animal passe de 53-85% pour le chrome (VI) à 5-30% pour le chrome (III). La spéciation joue encore un rôle important puisque, par voie orale et cutanée, le classement des dérivés par ordre des effets croissants est le suivant : chromate de sodium, dichromate de potassium, chromate de sodium et enfin, le chromate d'ammonium (INERIS 2005a ; IARC 1990 ; D. G. BARCELOUX et D. BARCELOUX 1999).

1. 2. 2 Cuivre

En ce qui concerne le **cuivre**, 97% se trouvent dans le sol (3% dans l'eau, 0.04% dans l'air). Les concentrations ubiquitaires dans les sols sont de 10 à 40 mg/kg et 50 mg/kg dans les sédiments (INERIS 2005b). Certaines formes sont solubles dans l'eau (sulfate de cuivre, hydroxydes, chlorure cuivrique) alors que d'autres sont très peu solubles (cuivre élémentaire, oxyde cuivreux). En solution aqueuse, l'ion Cu^{2+} est instable et forme de nombreux complexes stables (ligands minéraux ou organiques, particulièrement les groupes $-NH_2$ et $-SH$). Il peut également être adsorbé sur des oxydes métalliques ou des argiles, tout en étant en compétition avec d'autres cations comme le Ca^{2+}, Fe^{2+} ou le Mg^{2+} (DAMERON et HOWE 1998).

Dans le sol, en fonction des conditions environnementales, le cuivre forme des liaisons avec les composants du sol plus fortes qu'avec les autres cations divalents. La plus grande partie du cuivre reste fortement adsorbée dans les quelques centimètres supérieurs du sol, particulièrement sur la matière organique (INERIS 2005b). Le cuivre est un élément essentiel, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, mais il peut également avoir un impact toxique aigu important, par inhalation (irritation, troubles gastro-intestinaux, syndrome pulmonaire, lésions hépatiques), ingestion (troubles gastro-intestinaux, insuffisance hépatique, atteinte rénale), et application sur les voies cutanées et oculaires (dermatite de contact, anémie hémolytique) (INERIS 2005b). Les formes solubles du cuivre (acétate, carbonate, chlorure, nitrate...) sont les formes les plus toxiques chez l'homme et l'animal (ORGANIZATION 2004). Chez l'animal, la littérature présente de nombreuses études sur la dose létale 50% (DL^{50}), dépendante de l'espèce et du sel de cuivre étudiés (INERIS 2005b).

1. 2. 3 Plomb

Le **plomb** est présent naturellement dans la croûte terrestre, mais les rejets atmosphériques et aquatiques sont principalement anthropiques (industries, fusion du plomb, véhicules, routes, sidérurgie). Les concentrations ubiquitaires sont : dans les sols entre $1,9$ ppm (andésite) et 71 ppm (calcaires et dolomies), dans l'air $0,03$ ng/m^3 et dans l'eau entre 1 $\mu g/L$ (eaux douces de surface) et 50 $\mu g/L$ (eaux de mer) (INERIS 2016).

Dans l'eau, beaucoup de composés inorganiques sont peu voire insolubles dans l'eau ($PbS, PbCO_3, PbS_4$). En revanche, les composés halogénés ou les acétates sont plus solubles. Il est peu mobile dans le sol car il est facilement adsorbé sur la matière organique et les argiles, autant sous forme naturelle qu'anthropique. Il forme également des sels insolubles (carbonate, sulfate ou sulfure). Sa quantité dans les sols et l'eau est particulièrement dépendante du pH, de la teneur en argile et en matière organique (IZQUIERDO, TYE et CHENERY 2013 ; JAMALI et al. 2009). Le plomb est absorbé par ingestion entre 5 et 10% chez l'adulte et 20 à 50% chez l'enfant. Si l'absorption cutanée est négligeable, l'inhalation pulmonaire est comprise entre 20 et 30%. Après absorption, le plomb est majoritairement retrouvé dans les os, le système nerveux central et périphérique, le foie ou encore les reins. Chez l'homme et l'animal, le plomb peut entraîner une intoxication aiguë et chronique. Le plomb est classé comme probablement cancérogène, particulièrement l'acétate de plomb, le chromate de plomb ou encore le phosphate de plomb (INERIS 2016). Dans le sol, le plomb est

considéré comme peu bio-disponible puisque des concentrations de 1000 ppm n'entraînent pas d'effets significatifs sur la végétation. Les formes inorganiques du plomb entraînent, par exemple, des inhibitions de la germination et de la croissance des végétaux (à partir de 125 *ppm* de Pb) (INERIS 2016).

1. 2. 4 Zinc

L'apport anthropique du **zinc** est principalement d'origine minière industrielle, routière mais aussi agricole (épandage). Dans le sol, les concentrations ubiquitaires varient de 10 à 300 mg/kg. Dans l'air, elles sont comprises entre $0,01$ à $0,2$ $\mu g/m^3$. Pour les eaux douces, ce sont les eaux souterraines les plus concentrées (jusqu'à 100 $\mu g/L$) alors que les eaux de pluie ont des concentrations ubiquitaires de l'ordre de 10 $\mu g/L$. Par voie orale, les composés peuvent être classés par ordre croissant de toxicité, chez l'animal : Sulfate de zinc/Chlorure de zinc > Nitrate de zinc > Acétate de zinc. Certaines préparations pharmaceutiques et cosmétiques contiennent des composés de zinc, jusqu'à 50% (INERIS 2005c).

Le zinc est considéré comme peu bio-accumulable par les plantes. Dans les sols, en fonction des espèces, il peut être inhibiteur de croissance sur les végétaux à partir de 125 *ppm*. La réglementation impose une teneur dans les sols cultivables inférieure à 140 *ppm* de zinc. La laitue serait une des espèces cultivées la plus sensible au zinc.

1. 3 Mobilisation des ETM

Les eaux météoriques sont responsables de la mobilité des éléments piégés dans une matrice solide, notamment les éléments traces métalliques. En effet, ces eaux et la matrice solide tendent vers un équilibre thermodynamique qui dépend principalement des constantes d'équilibre des différentes réactions chimiques intervenant dans la mobilisation des éléments. Les phases minérales majeures et souvent porteuses d'ETM suivent un processus d'altération régi principalement par les réactions de dissolution. Cinétiquement, ces matrices solides subissent dans un premier temps une phase transitoire de dissolution, une sorte de lessivage qui entraîne les éléments organiques et les minéraux les plus mobiles. Par la suite, la matrice solide minérale est attaquée et dissoute, suivant une cinétique plus lente (Sigg, Stumm et Behra 2000).

La **mobilité** ou **mobilisation** est ici considérée comme la capacité d'un élément majeur ou trace métallique à migrer de la phase solide vers d'autres compartiments : d'autres phases solides, la phase liquide, les milieux biologiques ou encore la phase gazeuse (Domergue et Vedy 1992). Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la mobilité et le transfert des ETM dépend particulièrement de leur spéciation (Mertens et al. 2001).

1. 3. 1 Différents mécanismes de mobilisation des ETM

Dans les sols, les sédiments ou les déchets solides, à l'équilibre thermodynamique, la composition en éléments traces métalliques dans la phase aqueuse est le résultat des interactions entre l'eau et les phases minérales solides porteuses. Il existe différents mécanismes géochimiques entraînant la mobilisation des ETM : précipitation/dissolution, sorption, complexation de surface, substitution et inclusion (figure 11).

La **dissolution** et la **précipitation** sont les mécanismes principaux de régulation de la concentration des éléments minéraux majeurs. La solubilité des minéraux détermine les concentrations en éléments dissous à l'équilibre dans la solution aqueuse. La **sorption** est un processus chimique important qui englobe la physisorption et la chimisorption. Cette dernière, appelée également complexation de sphère interne est associée à des liaisons chimiques

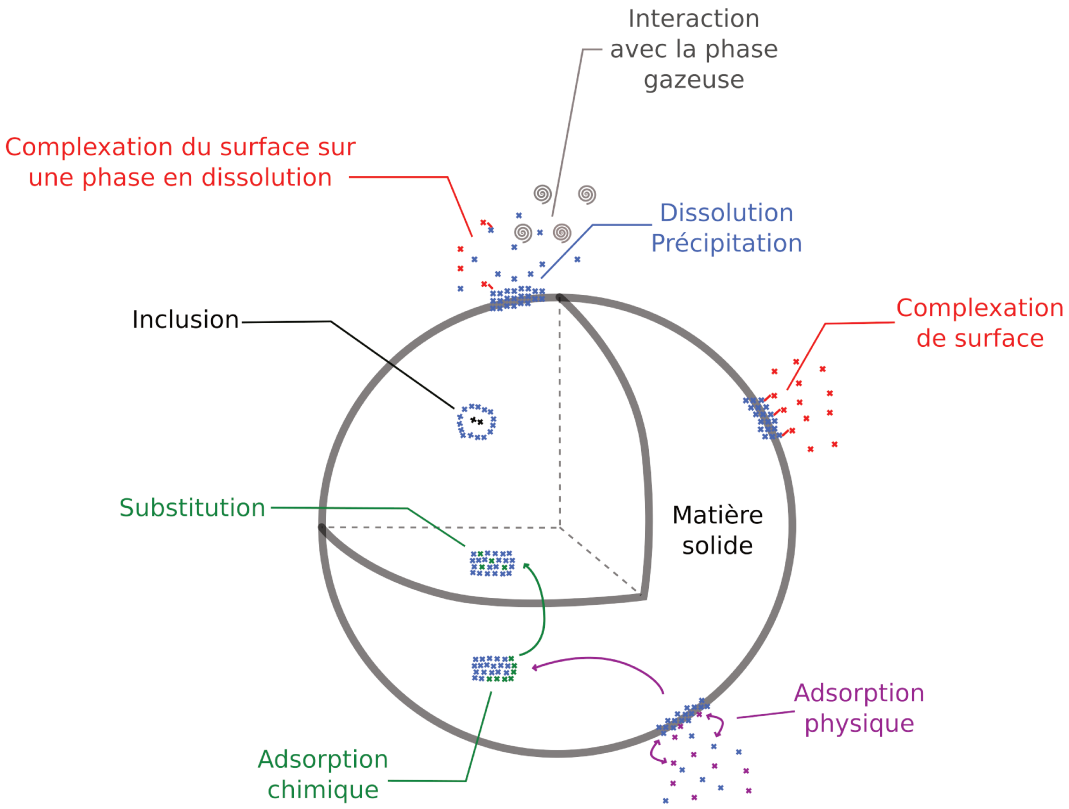


FIGURE 11 – Illustration des différents mécanismes de mobilisation des ETM (SPOSITO 2004 ; SIGG, STUMM et BEHRA 2000 ; ALLOWAY 1995 ; MANCEAU, MARCUS et TAMURA 2002)

stables entre l'élément sorbé et la surface (SIGG, STUMM et BEHRA 2000). Les complexes liés sont donc difficilement échangeables. En revanche, la physisorption ou échange d'ions met en jeu l'effet électrostatique et forme des complexes de sphère externe et donc des éléments plus facilement échangeables. L'altération mécanique et chimique des roches conduit à la formation de particules de grande surface spécifique. La **complexation de surface** est assimilable à la complexation en solution où les ligands présents sur les surfaces solides se comportent comme des bases de Lewis. Les réactions d'adsorption d'ions métalliques sont semblables à des réactions d'adsorption compétitives (DZOMBAK 1990). L'**inclusion**, où l'élément se trouve encastré dans la structure cristalline, représente un phénomène plus physique que chimique car la phase cristalline n'est pas modifiée. Enfin, un atome peut se substituer à un autre dans un réseau cristallin, souvent lorsque la charge, l'électronégativité et la taille sont similaires (ALLOWAY 1995), c'est la **substitution**.

1. 3. 2 Paramètres intervenant dans la mobilisation et la rétention des ETM

Toutes ces interactions sont caractérisées par les propriétés chimiques et physiques de l'eau, des espèces dissoutes et des surfaces solides. Ces phénomènes sont inhibés ou catalysés par les conditions du milieu. Par exemple, la présence d'ions métalliques influe sur les équilibres des réactions, par compétition chimique. L'eau est le principal vecteur de transfert et transport des éléments chimiques. Par conséquent, ses propriétés chimiques, associées aux propriétés hydrodynamiques des sous-sols affectent l'apport, le transport et les interactions entre les ETM et les éléments majeurs de la matrice solide (LARMET 2007a).

Paramètres physico-chimiques

Différents paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction ou encore la force ionique sont importants dans la compréhension et l'analyse des phénomènes de mobilisation des éléments piégés sur une surface solide.

Le **pH** des eaux en contact avec la surface solide est le paramètre majeur contrôlant les mécanismes de mobilisation et rétention. Il contrôle directement la spéciation des différents éléments chimiques. Il dépend de nombreux facteurs (concentration en matière organique, contexte géologique, présence d'O_2, de la profondeur...) et peut donc être très hétérogène au sein d'une même matrice solide (Ruban 2009). Le pH est d'une grande importance dans la compréhension du phénomène de relargage de polluants et particulièrement des éléments traces métalliques (Stumm et Morgan 2012). En effet, c'est l'acidification (par oxydation des sulfures par exemple) du milieu et des eaux qui favorise la désorption de certains métaux lourds ou métalloïdes sous les formes les plus mobiles et les plus toxiques. Cela produit une eau plus fortement polluée.Le pH influe également fortement sur la dissolution des phases minérales potentiellement porteuse d'éléments traces métalliques, autant en zone basique qu'en zone acide.

Le **potentiel d'oxydoréduction** est également un paramètre qui a des conséquences fortes sur la mobilité des éléments traces métalliques. En effet, la présence d'oxygène joue fortement dans les équilibres chimiques du milieu, et en particulier sur l'oxydation de certains minéraux. En conditions anaérobies, les équations de dissolution et leur cinétique ne sont pas identiques. Par exemple, de nombreux travaux ont montré que l'oxydation provoque une diminution du pH par libération de protons lors de passage de conditions anaérobies à des conditions aérobies des matrices, tendant donc à la mobilisation des éléments (Bourg 1988 ; Schulin, Geiger et Furrer 1995). En conditions oxydantes, les sulfures métalliques sont particulièrement dissous (Schulin, Geiger et Furrer 1995) et la matière organique se décompose d'avantage (Bourg 1988).

Enfin, le dernier paramètre qui doit être pris en compte dans la compréhension des mécanismes chimiques à l'interface entre l'eau et les surfaces solides polluées est la **force ionique** de l'eau interstitielle. En effet, c'est un paramètre qui influence la mobilité des éléments par les phénomènes d'agrégation, et par ce biais, la structure même de la matrice solide (Badin, Bedell et Delolme 2009). Des études ont mis en évidence que l'augmentation de la concentration des ions en solution, en tant que compétiteurs, diminue la sorption des éléments traces métalliques et augmente leur mobilité vers la solution aqueuse. Ce phénomène contribue donc potentiellement à augmenter la concentration en ETM dans les milieux récepteurs (Sigg, Stumm et Behra 2000 ; Sastre, Rauret et Vidal 2006).

Différents constituants de la matrice solide

Différents constituants d'une matrice solide polluée interviennent dans la mobilisation et la rétention des éléments traces métalliques.

La **matière minérale**, composée de la fraction grossière et fine est constituée de silicates, de carbonates, d'oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, de sulfates, ou encore de matériaux argileux (Fevrier 2001). La caractérisation de cette matière minérale est essentielle pour identifier son impact sur la mobilisation des ETM. Tout d'abord, la phase minérale influe directement sur le pH et les autres paramètres physico-chimiques. Par exemple les carbonates possèdent un fort pouvoir tampon (Sigg, Stumm et Behra 2000) et permettent de stabiliser le pH des eaux interstitielles et mobiles à des valeurs légèrement alcalines. La phase minérale va jouer un rôle majeur dans les mécanismes aux interfaces présentées pré-

cédemment entre les ETM et les éléments de la matière minérale : adsorption, précipitation ou insertion (Fevrier 2001).

Le rôle des **sulfures**, dans le cas de certaines matrices solides comme les déchets miniers ou les sédiments marins, est important sur contrôle de la mobilisation des ETM. L'oxydation des sulfures, riches en ETM, peut effectivement entraîner un processus de drainage minier acide qui entraîne souvent une mobilisation forte des éléments majeurs et traces métalliques (Sigg, Stumm et Behra 2000). Ce point sera détaillé dans le chapitre suivant.

La **matière organique** dans l'environnement, est classiquement divisée en substances humiques et "non humiques" (Nelson et al. 1999 ; Roger et al. 1998 ; Bayona, Fernandez et Albaiges 1993 ; Milne et al. 2003 ; Duchaufour 1995) regroupant les humines, les acides humiques, les acides fulviques, les lipides (dont les HAP), les lignines ou encore les acides aminés (Alloway 1995). Ces molécules interviennent dans la mobilisation des ETM principalement par des mécanismes d'adsorption, et dans une moindre mesure de précipitation (Sigg, Stumm et Behra 2000). Plus précisément, les éléments traces métalliques se complexent avec les groupements fonctionnels des molécules organiques (groupes aminés, groupes phosphatés, acides carboxyliques) (Aulin et al. 1997 ; C. Durand 2003 ; Muris 2004 ; Causse 2009 ; Guiné et al. 2006 ; Schulin, Geiger et Furrer 1995). De plus, la matière organique, dont le pouvoir d'adsorption cationique est élevé (entre 2000 et 5000 meq/kg (Musy et Soutter 1991)), peut retenir les ETM sous forme échangeable et mobilisable (Larmet 2007b ; Sigg, Stumm et Behra 2000 ; Roger et al. 1998). Enfin, la matière organique possède également un rôle important sur le pouvoir tampon de la matrice solide (Schulin, Geiger et Furrer 1995).

1. 4 Méthodes expérimentales utilisées pour caractériser la mobilité potentielle des ETM

Différents outils expérimentaux existent pour caractériser la mobilité et la spéciation des éléments traces métalliques dans les matrices solides contaminées. Certains permettent également d'obtenir des renseignements sur les compartiments solides contenant le plus d'ETM.

Différents protocoles expérimentaux permettent de mesurer les teneurs totales en éléments majeurs et traces métalliques que ce soit dans les phases solides ou mobilisés dans la solution en équilibre avec la matrice. Il existe de nombreuses techniques de **spectrométrie** : la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (F-AAS), la spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP-AES), la spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS) , et la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). D'autres techniques expérimentales permettent de compléter la caractérisation de la matrice solide. C'est le cas de la **diffraction à rayon X** (DRX) et de la **fluorescence à rayons X** (FRX). Enfin, la **microscopie** permet également d'appréhender la matrice étudiée (optique ou à balayage).

Le principe de l'**extraction** chimique repose sur la dissolution de certaines phases solides portant les éléments traces métalliques après contat avec des solvants spécifiques pour lesquels une information sur la mobilité potentielle et/ou la spéciation en phase solide est souhaitée. L'extraction chimique peut être séquentielle (différents extractants successifs) ou simple (une seule étape) (Larmet 2007a).

De nombreux schémas d'extraction séquentielles sur les sols ou les sédiments contaminés sont inspirés du schéma de *Tessier (1979)* qui définit cinq fractions du solide : échangeable, acido-soluble, lié aux oxydes métalliques (ou réductible), organique (ou oxydable) et résiduelle (souvent structure cristalline) (Tessier, Campbell et Bisson 1979). De nombreux

autres protocoles existent, avec une diversité d'extractants ciblés en fonction des éléments ou des phases et des phénomènes physiques étudiés (Filgueiras, Lavilla et Bendicho 2002 ; Larmet 2007b). Les extractions dites simples s'effectuent en une seule étape.

Les approches en **batchs** permettent de représenter un équilibre thermodynamique. Elles consistent à la mise en contact de la phase liquide (solvant), avec la phase solide dans un réacteur fermé. C'est l'approche expérimentale qui sera utilisée principalement dans le manuscrit sous la forme d'un test de capacité de neutralisation acido-basique. Il permet de mesurer le pouvoir tampon des matrices solides et d'identifier, en partie, les phases responsables de la mobilisation des éléments à certains pH.

L'**ANC-BNC** caractérise la stabilité physico-chimique et la résistance aux agressions basiques des échantillons, ainsi que l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques présentes. Cette expérimentation permet l'étude du comportement de la matrice solide sur toute la gamme de pH et donc face à une extraction faible (à l'eau) et des extractions plus fortes (base et acide). La méthodologie des tests ANC/BNC est présentée dans de nombreux ouvrages sur des déchets solides où les concentrations en ETM sont fortes, mais très peu sur des matériaux sédimentaires, où les concentrations sont plus faibles mais plus variables (Glass et Buenfeld 1999 ; Peyronnard et al. 2009 ; Coussy et al. 2011).

Toutes ces méthodes expérimentales destinées à caractériser le niveau de concentration en éléments traces métalliques dans les matrices solides et leur mobilité potentielle dans la phase liquide sont très peu associées à de la modélisation. Même si ces outils expérimentaux permettent une identification du rôle de groupes de phases solides dans la mobilisation des ETM, cela ne permet pas de comprendre le rôle de chacune des phases ou plus finement encore le rôle spécifique des éléments majeurs lors de la solubilisation ou la re-précipitation de certaines phases. La mobilisation des éléments majeurs est, en général, peu suivie dans ce type d'expérimentation qui se concentrent souvent essentiellement sur le suivi des ETM.

1. 5 Outils de modélisation de mobilisation et spéciation des ETM

Toutes ces expérimentations en laboratoire nécessitent du temps et des moyens expérimentaux qui sont difficilement extensibles pour être appliqués sur un grande nombre d'échantillons solides ou sur des expérimentations sur le long terme. Ainsi, le modèle permet de trouver une description simplifiée des principaux mécanismes en jeu et qui conduisent à une représentation satisfaisante du fonctionnement du système étudié et des résultats expérimentaux obtenus par ailleurs. Il existe deux types de représentation ; i) le **modèle conceptuel** qui correspond à une conceptualisation du système et de son fonctionnement et ii) le **modèle mathématique** qui permet l'estimation du comportement pour les conditions du scénario envisagé par une résolution analytique ou numérique d'équations décrivant les processus effectifs dans le système étudié.

Dans notre cas d'étude, l'**objectif** d'un logiciel de spéciation des éléments est de calculer la **concentration de chaque espèce** chimique quel que soit son état (liquide, solide ou gaz) dans un environnement donné (pH, potentiel d'oxydoréduction, concentration, température fixés...) ou à partir d'un état initial en calculant l'état d'équilibre ou encore un état intermédiaire plus réaliste (prise en compte de la cinétique de réaction *versus* atteinte de l'équilibre thermodynamique). Cet objectif est atteint grâce aux calculs réalisés par le logiciel à partir de données thermodynamiques (enthalpie libre ou constantes d'équilibre) issues d'une base de données (incluse dans le logiciel ou externe) ou entrées par l'utilisateur (en complément de la base initiale ou en totalité). Cela correspond à la définition d'un modèle dit **déterministe mécaniste**, soit un modèle basé sur l'écriture des interactions chimiques

par formulation mathématique d'un jeu d'équations, représentant la totalité des interactions entre les différentes phases et éléments chimiques présents dans le système.

1. 5. 1 Différents logiciels

Il existe différents logiciels de modélisation de spéciation avec de nombreuses fonctions et options disponibles pouvant être prises en compte. Le choix du logiciel dépend de la complexité, de la précision, des possibilités et selon les attentes de l'utilisateur. Dans tous les cas, les calculs se basent sur des bilans et lois d'actions de masses (Zhu et Anderson 2002).

Quelques logiciels de géochimie classiquement utilisés sont présentés dans le tableau 16 avec leurs principales caractéristiques et leurs limites. MEDUSA est un logiciel simple, avec des fonctionnalités limitées mais utile pour les premières approches de modélisation de la mobilisation et la spéciation des éléments. FITEQL est un logiciel ancien utilisé pour décrire les mécanismes de complexation des cations sur les surfaces solides. Il est utile pour faire de l'ajustement rapide de constantes expérimentales d'espèces solubles à partir des résultats expérimentaux. ECOSAT est un logiciel principalement dédié à la modélisation de la complexation de surface. JCHESS et PHREEQC se ressemblent. PHREEQC est un logiciel géochimique actuellement très utilisé par la communauté scientifique mais plus difficile à appréhender et utiliser.

Tableau 16 – Logiciels géochimiques communément utilisés

Logiciel	**Caractéristiques**	**Limites**
MEDUSA	Base de données étendue et associée à des sources, interface conviviale, gratuite	Limitée à 25°C, pas de phénomène d'adsorption ni d'équations de cinétique
FITEQL	Routine d'ajustement incluse, modèles d'adsorption	Pas de base de données, pas de gestion des phases solides
ECOSAT	Nombreux modèles d'adsorption, existence d'un module de transport	Interface peu conviviale, utilisation difficile, incompatibilité avec les ordinateurs et OS modernes
JCHESS	Interface conviviale, plusieurs bases de données incluses	Modèle unique de complexation de surface, développement arrêté, payant
PHREEQC	Développement le plus actif, semble capable de réaliser beaucoup	Utilisation d'une complexité proportionnelle à ses capacités

La modélisation géochimique présente des risques et des limitations qu'il faut avoir en tête dans son utilisation et l'analyse des résultats qu'elle produit. L'utilisation des constantes et données présentes dans les bases de données utilisées par ces modèles ne sont pas toujours sourcées. Ces bases de données ne sont pas complètes ou possèdent des écritures différentes. La complétude des bases de données est très délicate puisqu'elle doit être cohérente. Effectivement, lorsque les enthalpies ou les coefficients d'équilibre sont modifiés, ils peuvent avoir des impacts sur d'autres phases. C'est également le cas lorsqu'une espèce est ajoutée alors que les données thermodynamiques dans la base de données sont issues d'un système qui n'incluait pas cette espèce (comme par exemple, les données expérimentales de courbes de dissolution). Enfin, il est important d'établir la cohérence entre la précipitation théorique d'un solide et sa réelle précipitation. Les calculs sont effectués à l'équilibre thermodynamique, ils ne considèrent donc pas (ou peu) les cinétiques de réaction. Il faut donc introduire une réflexion préalable de prédiction des réactions : conformité avec les expériences de courtes durées, conformité avec les expériences de longues durées ou nécessitant des durées physiquement irréalistes.

1. 5. 2 Logiciel géochimique PHREEQC

PHREEQC est un logiciel libre, de calcul géochimique de système triphasique développé par l'USGS (United States Geological Survey) et initialement proposé par Appelo et Postma (Parkhurst, Appelo et al. 1999). Les calculs chimiques peuvent être couplés avec des équations de transfert de matière par advection et/ou diffusion. Il peut également prendre en compte la cinétique de certaines réactions ou encore le degré de fermeture du système à l'air. C'est un logiciel couramment utilisé par la communauté des géo-sciences.

La résolution des équations chimiques dans PHREEQC est basée sur la conservation de la masse et les équilibres des réactions chimiques et de l'électroneutralité de la solution. Ce logiciel peut prendre en compte la spéciation en solution, les équilibres avec les minéraux, la complexation de surface, l'échange de cations, la biodégradation, les cinétiques chimiques... Le système est décrit par les solutions, les conditions initiales dans le système (soluté, phases solides présentes et phase gazeuse), les réactions chimiques, associées à leur constante de réaction à l'équilibre, selon l'équation 1.1.

$$\sum_i a_i R_i \rightleftharpoons \sum_j b_j P_j, \ avec \ K_{eq} = \frac{\prod_j (P_j)^{b_j}}{\prod_i (R_i)^{a_i}} \tag{1.1}$$

Avec a_i et b_i les coefficients stoechiométriques, R_i les réactifs, P_j les produits et K_eq le coefficient de réaction à l'équilibre. Ainsi, le système à résoudre correspond à un jeu d'équations simples. La base de données intègre toutes ces informations (les équations et leur constante) (*database*). Le modèle applique donc un calcul intégrant toutes ces données thermodynamiques sur les données d'entrée fournies (*input*) afin de produire les données de sortie à l'équilibre (*output*) (Figure 12).

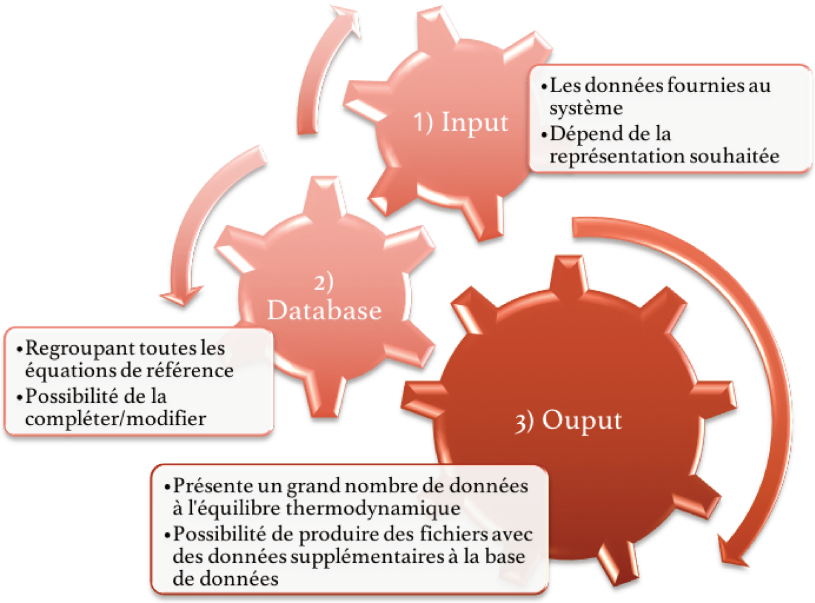


Figure 12 – Illustration du processus de modélisation

Ainsi, le logiciel PHREEQC permet de balayer tous les mécanismes potentiels de mobilisation des éléments présentés précédemment par la figure 11. Les différentes méthodes de codage pour chacun des mécanismes seront présentés en partie 2, Matériels et Méthodes.

Synthèse

Cette première partie fait le bilan des connaissances et approches utilisées pour décrire les sources, propriétés et effet des ETM dans l'environnement. Ces connaissances sont maintenant anciennes (plus de 30 ans) mais sont encore essentiellement basées sur des approches expérimentales de laboratoire ou des mesures de terrain qui sont très peu formalisées par des modèles géochimiques. La fin de ce chapitre présente rapidement les principes des modèles géochimiques utilisés dans la communauté scientifique.

Les ETM présentent des risques environnementaux et sanitaires majeurs. L'héritage de l'activité industrielle du 20ième siècle, le développement urbain et l'intensification de la production agricole ont conduit à la diffusion et la circulation des ETM dans les différents compartiments de l'environnement. Cette présence ubiquitaire entraine des risques environnementaux et sanitaires majeurs pour l'Homme et les écosystèmes. Même si la réglementation impose des valeurs seuils et un suivi des teneurs totales en ETM dans les différents compartiments environnementaux, la spéciation des éléments est très peu prise en considération.

Hors, d'après les études des 20 dernières années, la spéciation des ETM joue un rôle primordial sur leur biodisponibilité et leurs effets sur les organismes vivants. Même si les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les interactions entre les matrices solides porteuses de polluants et l'eau en contact avec la surface des solides sont nombreuses, elles ne permettent pas de décrire la spéciation fine de chaque élément. En effet, la spéciation est encore assez mal caractérisée par les extractions séquentielles qui ne permettent de déterminer que des "compartiments" porteurs des ETM. Par ailleurs, ces expérimentations appliquées sur des solides complexes comme des déchets ou des sédiments urbains, ne sont pas ou très peu associées à une modélisation géochimique qui permettrait de cibler les principaux processus en jeu. Les mécanismes à prendre en compte sont en effet complexes.

Enfin, les extractions séquentielles se focalisent sur le dosage des ETM libérés par les phases dissoutes par les différents extractants mais les autres éléments majeurs sont beaucoup plus rarement mesurés simultanément. Pourtant, ces derniers ont un fort impact sur la spéciation et la mobilisation des éléments traces métalliques car ils sont directement liés aux processus de précipitation dissolution des phases minérales, ils peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour les phénomènes d'adsorption ou de complexation de surface, il peuvent aussi fortement modifier la spéciation des espèces en solution.

Chapitre 2

Matrices solides

Ce manuscrit porte sur deux typologies de matrices complexes. La première est issue de l'assainissement pluvial urbain et plus particulièrement les sédiments de bassins d'infiltration. Il sera donc présenté dans ce chapitre la problématique de la gestion des eaux pluviales ayant conduit à la mise en place de ces bassins. La seconde étude de cas traite d'une matrice complexe très différente, autant en terme de caractérisation que concentration en ETM : les déchets miniers. Ce chapitre portera donc également sur la problématique principale de ces matrices solides que sont les processus de drainage minier acide et de drainage neutre contaminé très particulier. Pour les deux typologies de matrices, certains mécanismes majeurs sont bien connus mais la complexité de la matrice est telle qu'il est très difficile d'avoir une connaissance fine de tous les mécanismes géochimiques impliqués dans la mobilisation des éléments polluants et qui plus est de la spéciation de ces éléments mobilisés et rejetés dans les milieux, parfois en très grande quantité.

2. 1 Sédiments urbains des bassins d'infiltration

Les sédiments urbains sont, par définition, d'origine purement anthropique. Ils résultent d'une réponse à la problématique de la gestion des eaux pluviales sur des surfaces urbaines de plus en plus denses et donc imperméables. Une des solutions de gestion se trouve dans la mise en place de bassins d'infiltration de ces eaux météoriques. Les matières en suspension de ces eaux se déposent pour sédimenter dans les bassins. Cela implique une nouvelle problématique de gestion des sédiments urbains. Ces derniers sont souvent de nature très complexes et pollués par un grand nombre de polluants différents. Cette partie présentera donc cette problématique, son origine, les connaissances actuelles sur la caractérisation et la connaissance, encore très peu développée, de tous les mécanismes impliqués simultanément dans la mobilisation des éléments traces, ainsi que la spéciation des ETM mobilisés.

2. 1. 1 Contexte historique et réglementaire

Historiquement, les servitudes d'écoulement des eaux de ruissellement apparaissent en 1804 dans le code civil (article L.640 à L.643), à partir des problèmes de voisinage. Il impose un droit privé en matière : l'écoulement ne peut être empêché ni en aval, ni en amont. A cette époque, les objectifs en termes d'eaux usées se concentraient uniquement sur l'évacuation des déchets. Il fallait principalement éviter les nuisances olfactives, les risques sanitaires et le risque d'inondation de la voie publique. C'est à partir de l'urbanisation croissante du XXème siècle que les systèmes de collecte des eaux usées émergent. Les réseaux unitaires, contenant les eaux de pluie et les eaux usées, évoluent, au fur et à mesure, en réseaux séparatifs, afin de limiter les traitements à effectuer sur une trop grande quantité d'eau pour ne prendre

en considération que les eaux usées. Cependant, l'imperméabilisation croissante des espaces urbains lessivés par les eaux de pluie menace le milieu récepteur car ces eaux transportent une charge polluante, parfois importante.

Plus récemment, à partir des années 50, la problématique des eaux de pluie prend une ampleur critique. Cette charge polluante transportée par les eaux de ruissellement augmente de manière significative avec l'urbanisation : des quantités élevées de polluants organiques, comme les hydrocarbures et les pesticides, et inorganiques, comme les éléments traces métalliques (Chebbo et Bachoc 1992 ; Gromaire·Mertz 2000 ; Legret et Pagotto 1999). C'est alors qu'apparaissent les ouvrages permettant de réguler et de contrôler ces effluents (C. Durand 2003). Parmi ces ouvrages, se trouvent les bassins d'infiltration et de rétention des eaux pluviales. D'un point de vue hydrique, leur premier rôle est le soutien du réseau collectif en période de flux important : saturation des réseaux et rejet vers le milieu récepteur au niveau des déversoirs d'orage, augmentation des risques d'inondations et coûts importants. Mais ils retiennent également les matières en suspension, ce qui réduit la charge polluante rejetée dans le milieu récepteur que sont les nappes phréatiques et limite la concentration des flux de polluants dans les stations d'épuration, dédiées aux eaux usées.

Leur développement entraîne des questions sur le long terme : évaluation et maintien des performances hydrauliques et de dépollution, vieillissement des ouvrages et bonnes pratiques d'entretien, impacts sur les milieux et risques associés (notamment pour les eaux souterraines). Se pose donc la question sur les enjeux de la décantation des bassins produisant des sédiments, qui, à curer régulièrement, contiennent des micropolluants comme par exemple les éléments traces métalliques, ou encore les hydrocarbures (El-Mufleh et al. 2014). Aujourd'hui, les quantités déposées ou curées apparaissent très importantes puisque cela représente près de 6 millions de tonnes de matière sèche en France par an (Ruban 2009).

Les eaux pluviales sont intégrées à la règlementation comme déchets en 1894, introduisant la notion de "tout à l'égout", qui présente un réseau unitaire. Celui-ci présente rapidement des défauts en termes de dégradation et de pollution des milieux récepteurs, mais également en termes de financement. Le statut général des eaux pluviales est posé par le code civil dont les dispositions s'appliquent autant aux particuliers, qu'aux collectivités (particulièrement l'article L.640). Les eaux de ruissellement (toitures et voiries notamment) peuvent parfois imposer des rejets importants qui sont soumis à une procédure au titre de la loi sur l'eau (article L.214-1 à L.214-6 du code de l'environnement).

La collecte et le traitement sont des compétences des collectivités territoriales. Le code civil (articles L.460 et L.620) prévoit que les communes et leurs établissements publics délimitent, entre autres, les "*zones où il est nécessaire de prévoir des installations pour assurer la collecte, le stockage éventuel, et en tant que de besoin, le traitement des eaux pluviales et de ruissellement lorsque la pollution qu'elles apportent au milieu aquatique risque de nuire gravement à l'efficacité des dispositifs d'assainissement*". La collecte, le transport, le stockage et le traitement des eaux pluviales sont des services publics administratifs relevant des communes. Les particuliers n'ont, eux, aucune contrainte sur les eaux pluviales, excepté par le règlement du service d'assainissement de la commune ou par ses documents d'urbanisme.

2. 1. 2 Problématique de la gestion des bassins d'infiltration

Ces ouvrages concentrent les apports d'eaux pluviales de bassins versants, sur des surfaces de quelques hectares, où les matières en suspension forment une couche sédimentaire très organique et parfois très contaminée (Figure 21).

Les eaux pluviales transportent des éléments qui constitueront la matrice solide sédi-

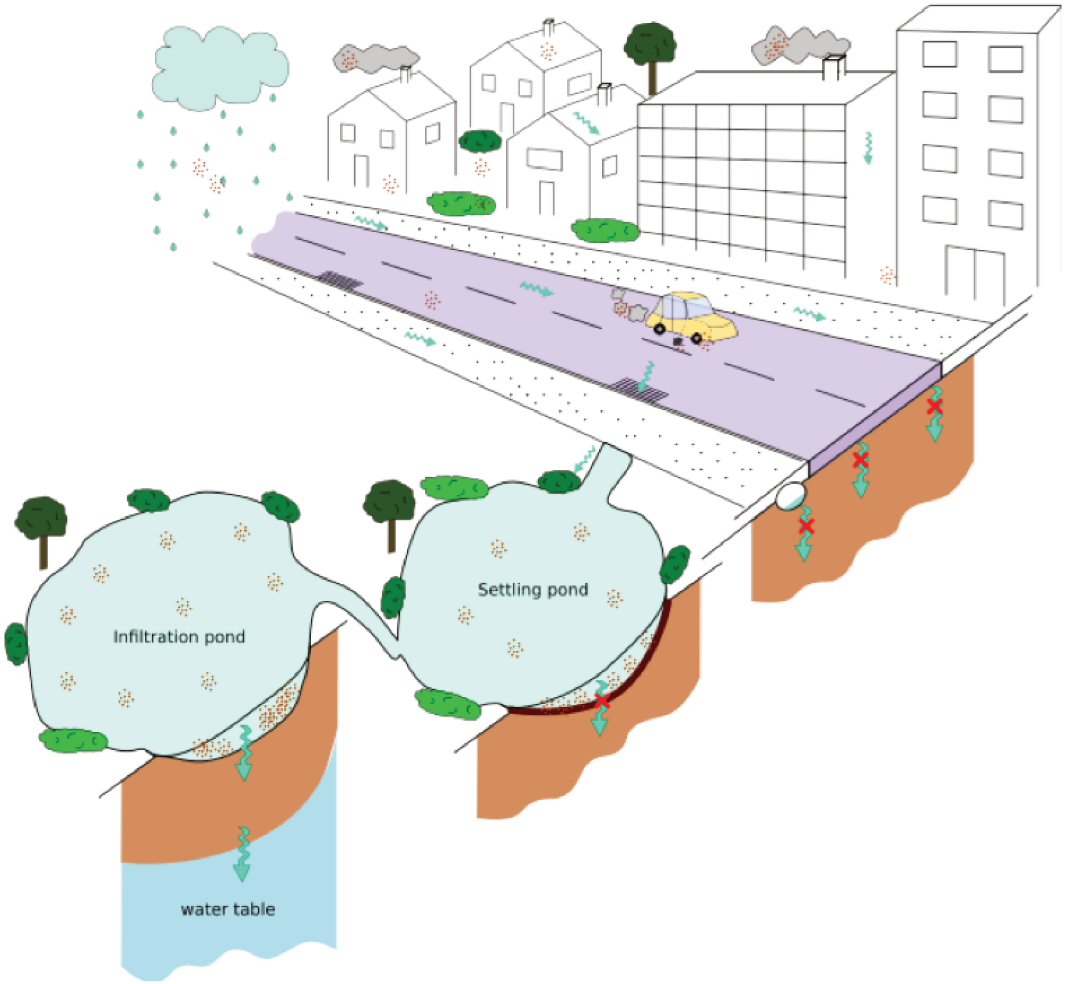


FIGURE 21 – Schéma conceptuel de l'apport en MES anthropique dans les bassins d'infiltration des eaux pluviales.

mentaire du bassin. Elle contient les minéraux et les éléments d'origine naturelle (érosion etc.) mais elle est également chargée d'éléments d'origine anthropique. Certains éléments chimiques majeurs sont principalement dissous : Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^{-}..., ce qui confère une charge ionique aux effluents (LARMET 2007a). L'eau de ruissellement contient les polluants de surface des toitures et des sols mais également de pollution urbaine (essence, produits nettoyants etc.). L'eau de pluie, elle, contient les polluants atmosphériques provenant des gaz à effet de serre des industries et des transports par exemple. Ce sont ces sources qui augmentent fortement les concentrations des ETM par rapport aux concentrations naturelles.

Ces polluants des sédiments urbains, proviennent d'émissions variées de produits hétérogènes (poussières atmosphériques ou rejets directs). Les différents types de pollution peuvent se classer en quatre grandes catégories (C. DURAND 2003), présentées par la figure 22. L'activité anthropique a engendré une augmentation significative des concentrations en ETM dans l'environnement en général (STUMM et MORGAN 2012). Par conséquent, la concentration dans les eaux pluviales dépend de ces activités (caractéristiques de pollution, nature du bassin versant), auxquelles s'ajoutent les pollutions ponctuelles ou saisonnières (traitement hivernal des voiries...). Mais les concentrations en ETM dans l'eau pluviale dépendent également de facteurs comme l'amplitude et la fréquence des précipitations, les vents, la température etc. Ces apports ont donc un rôle important dans la sédimentation du bassin, mais également dans le relargage des éléments (C. DURAND 2003).

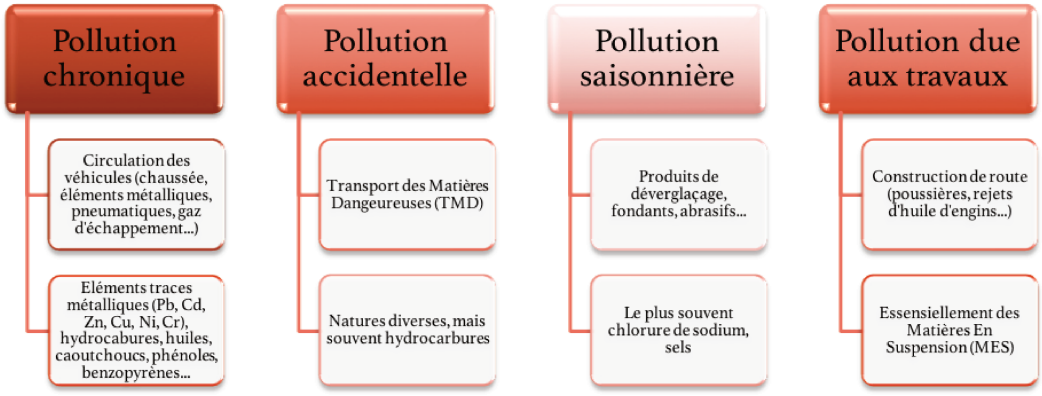


FIGURE 22 – Différents types de pollution, leurs origines et leurs polluants

2. 1. 3 Caractérisation chimique et géochimique des sédiments de bassins d'infiltration

De nombreuses études ont été effectuées sur la composition et la caractérisation des produits de l'assainissement pluvial (T. J. PETTERSSON, GERMAN et SVENSSON 1999 ; BÄCKSTRÖM 2001 ; FÄRM 2001 ; C. DURAND 2003 ; WINIARSKI et al. 2006 ; BADIN, BEDELL et DELOLME 2009 ; EL-MUFLEH et al. 2014). Certaines constituent des bases de données importantes sur les niveaux de pollution des matériaux collectés lors des entretiens de curage (EL-MUFLEH et al. 2014 ; BADIN, BEDELL et DELOLME 2009). Les éléments traces métalliques sont parfois très concentrés dans les sédiments et sont connus pour leur toxicité environnementale. Les études effectuées sur leur origine et leur devenir dans l'assainissement pluvial, mettent en évidence l'origine anthropique des ETM présents sous différentes formes (alliage à base de nickel, chrome, cuivre, zinc plomb...) (LEE et al. 1997 ; CLOZEL et al. 2006). Ils peuvent donc présenter un risque important pour l'environnement et la santé humaine (C. DURAND 2003).

Une des principales caractéristiques des sédiments urbains est leur teneur en eau. En ce qui concerne les bassins d'infiltration, elles sont très variables selon les apports (naturels ou anthropiques parfois), l'amont ou l'aval du bassin ou encore les saisons. Elles peuvent varier entre 20 et 80% du poids total (RUBAN 2009).

Les sédiments d'assainissement pluvial sont également composés de matière organique, en quantité importante (4 à 26% de la matière sèche) sous forme très variée (matières humiques, hydrocarbures, micro-organismes, colloïdes...) et très hétérogène (végétale, animale, microbienne, humique...) (NOGARO 2007 ; WINIARSKI et al. 2006 ; LARMET 2007a ; BADIN, BEDELL et DELOLME 2009). Cette matière organique interagit avec les minéraux de la matrice solide en formant des complexes organo-minéraux (BADIN, BEDELL et DELOLME 2009). Elle contient des molécules de taille et de complexité différentes puisqu'elle est d'origine naturelle ou anthropique (hydrocarbures aliphatiques ou HAP) (C. DURAND 2003 ; ROGER et al. 1998).

La texture et la structure des sédiments sont des paramètres importants. Ils conditionnent en particulier la forme et l'arrangement des pores entre eux et par ce biais les propriétés de circulation et transfert de l'eau dans les sédiments. En terme d'écoulement, les matrices solides fines sont propices à des capacités de rétention d'eau forte et à des perméabilités faibles, limitant ainsi les écoulements et favorisant la stagnation de l'eau en surface des bassins. En terme de transfert des polluants, les matrices solides fines offrent souvent des surfaces spécifiques plus fortes et donc un potentiel accru de rétention des polluants (BADIN, BEDELL et DELOLME 2009 ; LASSABATERE 2002).

2. 1. 4 ETM dans les bassins d'infiltration

Différentes études ont été effectuées sur les ETM, leur origine et leur devenir dans l'assainissement pluvial. Ainsi, des caractérisations minéralogiques des sédiments de bassin d'infiltration ont mis en évidence des ETM, d'origine anthropique pour la plupart (alliage à base de nickel, chrome, plomb, zinc...) (Lee et al. 1997 ; Roger et al. 1998 ; Ruban 2009). Dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales urbaines, les rapports entre les différents ETM paraissent comme relativement constants dans les sédiments mais les valeurs sont très élevées en comparaison de celles des fonds géochimiques. Les teneurs en ETM sont caractéristiques des matériaux issus de l'assainissement, liés particulièrement au domaine routier, au ruissellement sur les toitures, et pour certains à l'activité industrielle présente sur le bassin versant.

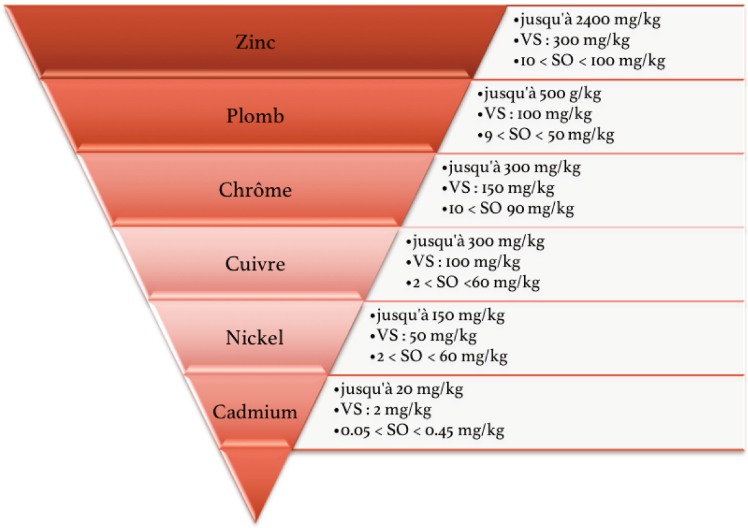


Figure 23 – Illustration des rapports entre les ETM dans les sédiments d'assainissement urbain, les valeurs seuils (VS) et les gammes de présence dans des sols "ordinaires" (SO)

Ces limites sont à corréler avec la toxicité des ETM sur l'homme et sur l'environnement. La figure 23 présente les ETM dans les sédiments de l'assainissement pluvial urbain (Larmet 2007a ; Badin, Bedell et Delolme 2009). Les valeurs seuils sont issues de l'arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997. Les gammes de valeurs de présence dans des sols "ordinaires" correspondent à divers horizons de sols, les teneurs sont en mg/kg de "terre fine" (<2mm) (teneurs totales en métaux lourds dans les sols français, résultats généraux du programme ASPITET, Denise Blaise, février 2000, courrier de l'environnement n° 39).

Sédimentation et mobilisation des ETM dans un bassin d'infiltration

Les éléments traces métalliques se sorbent sur les interfaces solides et liquides au sein des matrices solides sédimentaires (Stumm et Morgan 2012 ; Sigg, Stumm et Behra 2000). La figure 24 permet de comprendre les liens entre eux. Même si tous ces mécanismes existent, certains sont plus souvent présents que d'autres. C'est le cas par exemple de l'hydrolyse des métaux, mais également de la complexation de surface sur la matière organique, ou encore la précipitation, lorsque les concentrations sont importantes.

Mais toutes ces réactions de rétention des ETM dans la matrice solide des sédiments sont réversibles. Ainsi, lorsque les conditions du milieu changent (modification des paramètres physico-chimiques ou gestion différente comme le curage), ces équilibres de rétention mis en

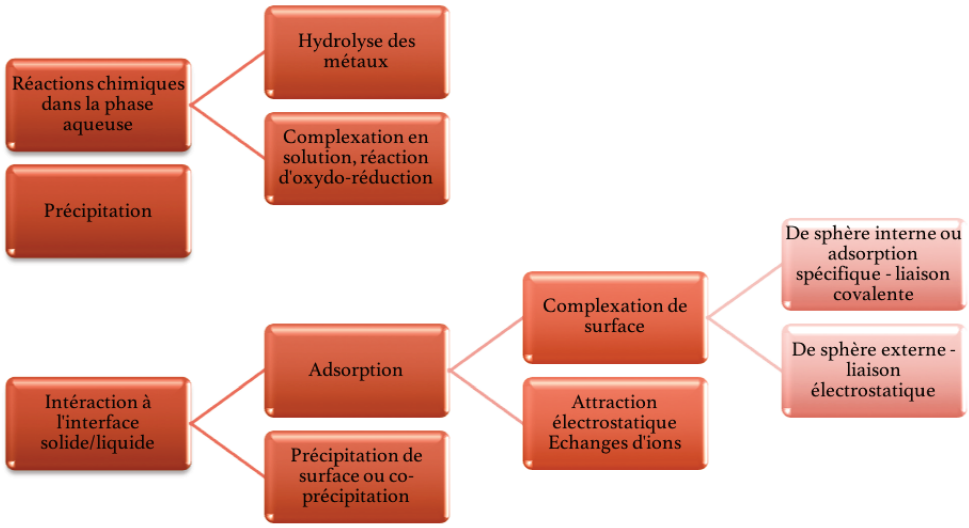


FIGURE 24 – Réactions possibles entre les ETM et les particules solides du milieu

place peuvent évoluer en sens inverse et mobiliser les ETM. Alors, le *lixiviat* sortant sera chargé en ETM dans des quantités parfois importantes.

L'**impact des éléments majeurs** du compartiment cristallin ou autres compartiments comme la matière organique est important. Par exemple, le soufre et le phosphore font parti des éléments majeurs ayant un impact sur la qualité des sédiments urbains (EL-MUFLEH et al. 2014). Or, dans ces sédiments, le soufre a été peu étudié, bien qu'il fasse parti des éléments majeurs et influence fortement la mobilité des ETM (KOT et NAMIEŚNIK 2000 ; NAMIEŚNIK et RABAJCZYK 2010). De nombreux travaux portent sur la mobilisation de ces éléments majeurs et les impacts de leur mobilisation entre eux mais également avec les ETM. Ces travaux sont présentés ici sur la figure 25. Certaines études portent spécifiquement sur un élément en particulier (STUMM et MORGAN 2012 ; K. PETTERSSON, BOSTRÖM et JACOBSEN 1988 ; POKROVSKY et al. 2009 ; BOUCHELAGHEM 2010 ; BILLON, OUDDANE et BOUGHRIET 2001 ; COOPER et MORSE 1998 ; DESCOSTES et al. 2002). Certains travaux soulignent l'importance de l'étude de la mobilisation des majeurs dans leur ensemble puisque liés, c'est le cas par exemple du lien entre le phosphore, le calcium et l'aluminium (KIM 2014), du lien entre le silicium et le phosphore (TALLBERG et al. 2008) ou autres (NAVRATIL et al. 2009 ; GULMINI et al. 1994 ; VAN BODEGOM, VAN REEVEN et VAN DER GON 2003). Il parait donc nécessaire d'introduire l'étude de la mobilisation des éléments majeurs pour comprendre celle des éléments traces métalliques.

Spéciation des ETM dans un bassin d'infiltration

De nombreuses études existent concernant les teneurs totales des ETM de sédiments urbains de bassin d'infiltration. Très souvent, elles sont associées à une étude d'extraction séquentielle qui permet de savoir dans quel compartiment se répartissent les éléments. De manière générale, la mobilisation des éléments traces métalliques est fortement influencée par les éléments majeurs, principalement les éléments soufrés, mais également par le calcium et le fer. Les argiles ont également un pouvoir de rétention des ETM concernés, ainsi que la matière organique (GULMINI et al. 1994 ; JAMALI et al. 2009 ; EL-MUFLEH et al. 2014 ; BADIN, BEDELL et DELOLME 2009).

Pour le **plomb**, les différents travaux soulignent l'importance de la part résiduelle (autour de 50%), puis de la partie oxydable, suivie de la partie carbonatée et réductible, complétée par une petite proportion sous forme échangeable (ZUO, FU et H. LI 2012 ; JAMALI et al.

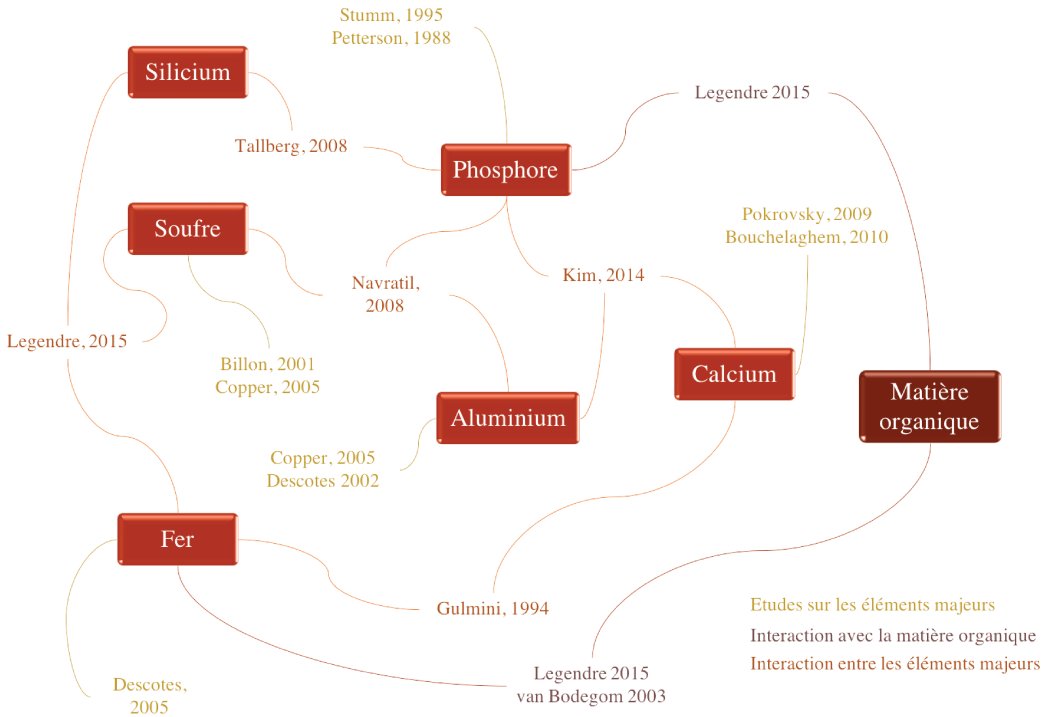


FIGURE 25 – Études et liens des éléments majeurs de sédiments de bassins d'infiltration

2009). Il existe également des informations sur le rôle important de l'adsorption du cuivre sur les oxydes de fer (KHAODHIAR et al. 2000) et le rôle non négligeable de la ré-oxydation par les sulfures lorsque le cuivre est disponible (FULDA et al. 2013). Le **chrome** est principalement dans le compartiment résiduel mais avec une proportion moins significative (35% environ). Il se trouve dans des proportions du même ordre de grandeur dans la partie oxydable, et beaucoup moins dans la partie échangeable et réductible (JAMALI et al. 2009). Dans le même esprit que pour le cuivre, le chrome peut être fortement retenu par son adsorption sur les oxydes de fer (KHAODHIAR et al. 2000). En ce qui concerne le **plomb**, la partie majoritaire est la partie résiduelle, suivie par la partie oxydable et pour finir, en moindre proportion, les parties réductibles et échangeables (JAMALI et al. 2009). Enfin, le **zinc** est principalement présent dans la partie résiduelle mais le rôle de la matière organique, des carbonates et des oxydes est également prépondérant sur la partie échangeable (JAMALI et al. 2009 ; ZUO, FU et H. LI 2012).

Les connaissances actuelles sont nombreuses sur les concentrations des ETM dans les sédiments et leur proportion dans les divers compartiments du sol. En revanche, la spéciation fine de ces éléments et les phases porteuses sont à connaître pour aider la compréhension des mécanismes de mobilisation. Par ailleurs, les modélisations prenant en compte toute la complexité des matrices sédimentaires de ce type sont très rares.

2. 2 Déchets miniers

L'industrie minière a pour objectif de satisfaire la demande de ressources en métaux et en minéraux. Ces derniers permettent le développement d'infrastructures, l'amélioration de la qualité de vie de la population par la fabrication de biens et matériaux principalement. L'exploitation minière, qu'elle soit réalisée à ciel ouvert ou en galerie souterraine (COUSSY et al. 2011), entraîne une production de rejets solides conséquents. Ils sont entreposés en surface, formant des ouvrages difficiles à gérer et coûteux à restaurer. Ils sont à l'origine de nombreux problèmes environnementaux comme les effluents pollués, la poussière, mais égale-

ment les inondations, l'enfouissement ou étouffement, l'écrasement et destruction, ou encore l'intoxication. Sur le long terme, les conséquences sont l'accumulation des éléments traces métalliques dans les plantes et chez les animaux, la bioaccumulation, la contamination des sols ainsi que les risques sanitaires. Différentes techniques (désulfuration, recouvrement...) ont été développées pour limiter l'impact environnemental de ces déchets miniers (R. Argane et al. 2016), mais elles sont très couteuses (à partir de 30 $k\$/ha$ jusqu'à 200 $k\$/ha$ (Bussiere 2007)). Par ailleurs, la valorisation de ces déchets est très complexe étant donné la difficulté à comprendre les mécanismes de mobilisation des polluants. Ainsi, les solutions les plus couramment utilisées sont des solutions de recouvrement. C'est pourquoi il parait nécessaire d'appréhender le plus finement possible le comportement de ces matrices solides polluées. Cette partie présente donc l'état de l'art en matière de déchets miniers avec le contexte historique et réglementaire, la mise en place de la problématique de gestion, ainsi que les connaissances de la mobilité et spéciation des ETM présents dans ces matrices solides.

2. 2. 1 Contexte historique et réglementaire

C'est depuis l'Antiquité que certaines civilisations ont exploité les minerais et les matières minérales, mais c'est depuis le Moyen-Âge et plus encore au XIXième siècle que cette activité connaît un essor. Et aujourd'hui, même si celle-ci a quasiment cessé en France, il est question de relancer l'activité minière en métropole ainsi que dans les territoires et départements d'outer-mer pour répondre à un besoin croissant en énergie et en matière première. Cette relance est envisagée dans la mesure où des gisements conséquents sont encore disponibles. A titre d'exemple local, il reste encore 300 millions de tonnes d'anthracite (charbon riche en carbone) en réserve en Tarentaise (Savoie) (R. Durand 2010). En France, il y a 5715 mines selon l'inventaire de GEODERIS, appuyé par le BRGM (Bureau de recherches géologiques et minières) et l'INERIS. Et même si en France métropolitaine, les grands gisements de matières premières métalliques sont épuisés, la Guyane connaît une activité significative, ainsi que la Nouvelle-Calédonie avec ses mines de nickel. Il reste tout de même plusieurs exploitations de sol et de bauxite en métropole (Rossi et Gasquet 2014).

En Europe, de nombreux travaux sur la gestion des déchets miniers au sein de l'UE ont abouti à la Directive sur les Déchets de l'Industrie Extractive du 15 mars 2006 (2006/21/CE). Elle s'applique aux déchets produits par l'extraction, le traitement et le stockage des ressources minérales, ainsi que l'exploitation des carrières. Cette directive rend plus rigoureuse la réglementation sur la gestion des résidus miniers puisqu'elle prévoit des conditions de contrôle des déchets et de classification des installations, des modalités de garanties financières, la réalisation d'un plan de gestion des déchets, la mise à jour d'un inventaire (incluant les mines fermées et/ou abandonnées) et d'un rapport trisannuel de l'État membre sur l'état d'avancement de son application.

En France, le MTES (Ministère de la Transition Écologique et Solidaire) et le BRGM ont travaillé sur l'établissement d'une liste de déchets inertes issus de l'industrie minière et d'un guide d'usage pour les classer, la mise en place d'une méthodologie nationale d'inventaire et de classification des sites, porté par GEODERIS, d'un inventaire des produits de lavage des formations superficielles de Guyane, et d'une expertise sur la connaissance minéralogique et géochimique des environnements miniers. Ainsi en 2012, l'inventaire des installations minières actives, fermées et/ou abandonnées et leur classement en fonction d'une analyse multicritères (incluant la stabilité des stériles miniers et les enjeux sanitaires) sont transmis aux DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement). Pour une très grande majorité de ces installations aucun exploitant n'est identifiable, l'État est donc responsable de ces déchets miniers.

À la DREAL, c'est le service des Risques Technologiques, Mines et Carrières qui est en charge de ces déchets miniers. Les différents sites sont traités par ordre de priorité, en fonction des niveaux de risques. Lorsque l'exploitant est connu, le traitement, stabilisation ou réhabilitation des stériles est sous sa responsabilité. Lorsque ce n'est pas le cas, ce sont les services de l'État qui en sont responsables. Pour affiner le classement, des études d'Interprétation de l'État des Milieux (IEM) sont commandées par le Ministère et réalisées par GEODERIS. Le traitement des stériles est très coûteux de par leur volume, les solutions se trouvent donc par exemple dans des communications de bonnes pratiques définies par l'ARS, par le maintien d'une étanchéité avec une géomembrane ou encore une couverture végétale.

En janvier 2009, la commission européenne a mis en place un document de référence synthétisant les meilleurs techniques disponibles sur la gestion des résidus et stériles des activités minières. Pour la plupart des minéraux, ce document aborde de nombreux aspects, et particulièrement, la gestion des déchets et des résidus. Plus récemment, la Commission Européenne a mis en demeure la France après avoir jugé que la transposition de la DDIE n'était pas satisfaisante. Pour y répondre, la France a mis en place, entre autres, un nouveau décret qui permet de respecter les exigences relatives à l'impact des déchets miniers sur les sols (2017-609 du 24 avril 2017).

C'est dans cet objectif de mise en place d'une méthodologie générale applicable aux différentes matrices pour comprendre les mécanismes de mobilisation et la spéciation des éléments qu'est né ce sujet de thèse. Dans un objectif du MTES de la gestion des stériles miniers français, j'ai été mise à disposition du LEHNA pour réaliser ce doctorat sur le sujet.

2. 2. 2 Problématique des déchets miniers

Les activités minières passées (abandon de mines) et à venir sont à l'origine de problèmes environnementaux importants. Effectivement, la gestion des sites en phase post-exploitation ainsi que la gestion des résidus produits est très complexe, de par sa pollution et de par sa quantité. La qualification de ces résidus comme "déchet" est très récente et entraîne des problématiques associées à une gestion particulière. Cela nécessite donc une bonne compréhension des phénomènes géochimiques associés. C'est d'autant plus le cas lorsque ces phénomènes de pollution ont des impacts directs sur l'environnement et sur la santé publique (Edraki et al. 2005).

Les volumes de terres polluées associés aux déchets miniers sont très importants. Les déchets des industries extractives (extraction et traitement de ressources minérales) constituent, à ce jour, un des flux majeurs de déchets dans l'Union Européenne avec près de 400 millions de tonnes de déchets par an (Rossi et Gasquet 2014). Les gestions de ces quantités de déchets très importantes sont complexes et représentent habituellement une charge financière indésirable pour les exploitants. Effectivement, les bassins, les résidus et les stériles peuvent avoir une taille de quelques centaines de mètres carrés à plus de 1000 hectares. Les terrils peuvent également atteindre les 200 mètres de hauteur. Il existe de nombreuses possibilités de gestion des résidus et des stériles. Les méthodes suivantes sont les plus couramment utilisées : rejet des boues dans des bassins, remblayage ou construction de digue, déchargement sur des terrils ou à flanc de collines, emploi des résidus comme matériaux destinés à l'aménagement des sols ou pour la restauration, stockage à sec des résidus épaissis et rejets dans les eaux de surfaces ou souterraines. Il parait logique que la méthode de gestion choisie de ces déchets miniers dépendra du coût, du risque accidentel mais également des performances et impacts environnementaux et sanitaires.

L'exploitation des mines a pour objectif l'extraction de matériaux constitués d'un en-

semble de minéraux : les minerais. Mais celle-ci est associée à d'autres activités, comme le traitement des minéraux, induisant la production de résidus miniers. Ce sont ces derniers qui, initialement en équilibre géochimique en profondeur, sont exposés à un nouvel environnement, à savoir les eaux de surface et l'air. Le contact avec les eaux superficielles, souvent moins chargées en ions, peut avoir un impact sur les équilibres de dissolution et de précipitation (Sigg, Stumm et Behra 2000). L'air et ses composants influent également sur les équilibres chimiques. Plus particulièrement, l'oxygène induit une oxydation des minéraux et est responsable de leur dissolution partielle (exemple de dissolution de certains minéraux tels que les sulfures de fer et autres sels d'éléments traces métalliques (Sigg, Stumm et Behra 2000)).

Les processus majeurs caractéristiques participants à la pollution, détaillés ci-après, sont bien connus, comme le drainage minier acide (DMA). Cependant, la complexité de ces matrices solides englobe de nombreux autres processus chimiques qui impactent la mobilisation des éléments et les propriétés physico-chimiques des eaux de lessivage et donc, à terme, l'environnement. Par ailleurs, au même titre que pour les sédiments urbains, les extractions séquentielles ont permis d'améliorer les connaissances des compartiments contenant les ETM. Mais, les mécanismes précis et la spéciation des éléments traces métalliques en solution ne sont pas encore clairement identifiés. Enfin, très peu d'approches utilisant la modélisation géochimique ont été réalisées sur des matrices aussi complexes que les échantillons réels des déchets miniers.

2. 2. 3 Connaissances de la mobilisation des ETM par les déchets miniers

Phases minérales porteuses d'ETM et leur dissolution

De nombreuses études géochimiques ont été réalisées sur différents cas d'altération de résidus miniers (Edraki et al. 2005 ; Lottermoser et Ashley 2005 ; Forsyth et al. 2013). Elles ont permis de mettre en évidence les nombreuses réactions chimiques de dissolution/précipitation. Mais, ce ne sont pas les seules réactions présentes dans les résidus miniers. En effet, les réactions d'oxydoréduction prennent une part importante dans tous les processus d'altération des résidus miniers. Elles sont conditionnées par le contact avec l'atmosphère (oxygène gazeux) et les conditions hydriques dans les résidus. Les modes d'écoulements dans ces derniers sont donc déterminants quant au transport de l'oxygène, et, par conséquent, quant aux réactions chimiques conditionnant la mobilisation des polluants. Les modes d'écoulements régulent également le transport et le drainage des éléments lixiviés (J. M. Köhne, S. Köhne et Šimůnek 2009). Il est donc important d'appréhender l'ensemble de la matrice pour identifier ceux qui sont associés à la mobilisation des éléments traces métalliques : les phases majeurs et leurs éléments ainsi que les ETM.

En ce qui concerne la modélisation de ces réactions chimiques, une revue de littérature souligne qu'une majorité des connaissances est fondée sur des approches thermodynamiques classiques avec l'hypothèse forte que les mécanismes soient instantanés (Limousin et al. 2007). Cependant, les mécanismes de précipitation et de dissolution sont limités cinétiquement (Parkhurst, Appelo et al. 1999). C'est pourquoi nous travaillerons par la suite avec une expérimentation conditionnant au mieux l'atteinte de cet équilibre thermodynamique, processus majorant en terme de quantité d'éléments mobilisés. De plus, il n'existe que très peu de modèles qui soient capables d'intégrer tous les processus simultanément de dissolution/précipitation mais également de complexation de surface et échange d'ions.

Les déchets miniers sont caractérisés principalement par une proportion de **phases minérales sulfurées** importantes. Les mécanismes caractéristiques de ces matrices solides

sont principalement induits par ces phases minérales dont les équations de dissolution sont présentées par le tableau 21. Certains mécanismes de dissolution produisent des protons et entraînent une acidification de la solution alors que d'autres entraînent directement la mobilisation des éléments traces métalliques (Bussiere 2007). Certains déchets miniers sont fortement composés de carbonates comme, très fréquemment, la calcite et la dolomite dont les équations de dissolution sont présentées par le tableau 22. Il existe d'autres minéraux dont certains ont des propriétés neutralisantes. C'est le cas d'autres carbonates comme la magnésite ($MgCO_3$), l'ankérite ($Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$), la sidérite ($FeCO_3$), la smithsonite ($ZnCO_3$), la cérusite ($PbCO_3$). Certains hydroxydes ont également un pouvoir neutralisant, comme la gibbsite (Al(OH)3), la manganite (MnOOH), la goethite (FeOOH) ou la brucite (Mg(OH)2). Enfin, certains silicates possèdent des capacités de neutralisation comme l'albite ($NaAlSi_3O_8$), l'anorthite ($CaNaAl_2Si_2O_8$), la muscovite ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$), la biotite ($K(Fe, Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$) et l'orthoclase ($KAlSi_3O_8$) (Bussiere 2007).

Tableau 21 – Réactions d'oxydation de quelques phases minérales sulfurées

Phase minérale	**Réaction de dissolution**
Galène	$PbS + 2O_2 \leftrightharpoons Pb^{2+} + SO_4^{2-}$
Sphalérite	$ZnS + 2O_2 \leftrightharpoons Zn^{2+} + SO_4^{2-}$
Chalcopyrite	$CuFeS_2 + 4O_2 \leftrightharpoons Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-}$
Pyrrhotite	$Fe_{1-x}S + (2 - x/2)O_2 + xH_2O \leftrightharpoons (1 - x)Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 2xH^+$
Arsénopyrite	$2FeAsS + 13/2O_2 + 3H_2O \leftrightharpoons 2SO_4^{2-} + 2(AsO_4)^{3-} + 6H^+ + 2Fe^{2+}$

Tableau 22 – Réactions de dissolution de phases carbonatées des déchets miniers

Phase minérale	**Réaction de dissolution**
Calcite	$2CaCO_3 + H_2SO_4 \leftrightharpoons 2Ca^{2+} + 2HCO^{3-} + SO_4^{2-}$
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2 + H_2SO_4 \leftrightharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO^{3-} + SO_4^{2-}$

Processus de drainage minier

Les études sur le soufre des matrices solides sédimentaires des déchets miniers sont nombreuses. Bien que stables à l'origine, ces matrices solides, souvent très polluées, libèrent des concentrations très importantes d'éléments traces métalliques. Ce relargage résulte en grande partie de l'oxydation des sulfures, au niveau des galeries ou des terrils miniers. Ces minéraux sulfurés prennent part aux processus caractéristiques des drainages miniers. Il existe deux phénomènes caractéristiques des déchets miniers : le drainage minier acide (DMA) et le drainage neutre contaminé (DNC).

Le **drainage minier acide** est le phénomène le plus important et le plus connu de l'industrie minière. La réaction des eaux de ruissellement et de l'atmosphère avec les sulfures des résidus entraîne une diminution drastique du pH des eaux de lixiviation. Principalement par dissolution des phases minérales porteuses des ETM, cela provoque alors une mobilisation de ces éléments souvent très importante. La première réaction de dissolution de la phase sulfurée est présentée par une illustration sur la figure 26, c'est l'oxydation directe. La deuxième étape est représentée par la deuxième équation d'oxydation qui transforme le fer ferreux en fer ferrique. Ces deux étapes acidifient la solution. Dès lors que le pH est assez faible (inférieur à 3.5), une troisième réaction entre en jeu et entraîne une oxydation indirecte de la phase solide par le fer ferrique. Cette dernier produit alors une quantité très importante de proton ce qui acidifie d'autant plus la solution. Cette auto-catalyse de dissolution des sulfures est le phénomène de drainage minier acide (R. Argane et al. 2016 ; Singer et Stumm 1970 ; Morin et Hutt 2001 ; Kleinmann, Crerar et Pacelli 1981 ; Blowes et al. 2003).

Le **drainage neutre contaminé** est un phénomène qui reste encore peu connu. Il est qualifié de neutre en opposition au DMA qui acidifie la solution lixiviée. Cependant, cela n'empêche pas la mobilisation des polluants et donc la contamination des milieux (R. Argane et al. 2016). Certaines phases minérales comme les carbonates et les silicates possèdent un pouvoir tampon fort qui stabilise le pH. C'est également le cas lorsque les phases minérales sulfurées ne sont pas acidifiantes. Les mécanismes de neutralisation de l'acide sulfurique produit par la première réaction de dissolution de la phase sulfurée permettent le maintien d'un pH supérieur à 3,5. Ansi, comme présenté par la figure 26, le fer ferrique est hydrolysé et précipite en oxydes de fer. Ces réactions poussent fortement la dissolution de la phase sulfurée sans pour autant acidifier la solution (Lapakko, Antonson et Wagner 1997 ; Villeneuve 2006 ; Aubertin, Bussière et Bernier 2002).

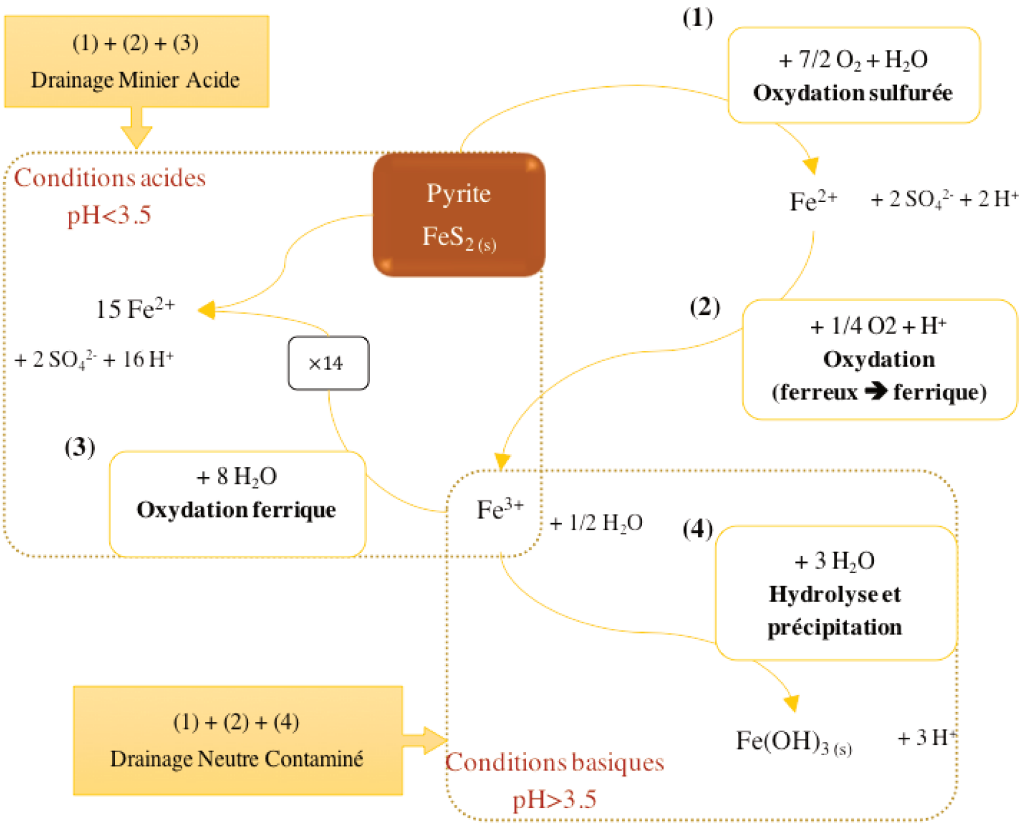


Figure 26 – Illustration des processus de drainage minier

De manière générale, le soufre a des interactions nombreuses et spécifiques avec les ETM. Par exemple, si la formule théorique de la pyrite est FeS_2, le fer peut être substitué par l'arsenic et former AsS_2. De la même manière, le zinc de la sphalérite (ZnS) peut se substituer en fer (FeS), en cadmium (CdS) ou en arsenic (AsS). Au même titre que le plomb de la galène (PbS) peut se substituer en argent (AgS). Quels que soient les processus chimiques mis en jeu, la mobilisation des ETM par les déchets miniers est souvent très importante. En effet, ces déchets ont des teneurs en éléments polluants, qui de par leur traitement, sont élevés. Le DMA entraîne une dissolution forte des phases minérales porteuses d'ETM de par l'acidification très forte du milieu. Le DNC quant à lui entraîne également une mobilisation des éléments par dissolution des phases porteuses, mais souvent dans des concentrations inférieures (R. Argane et al. 2016). Afin de mieux appréhender ces aspects, il est nécessaire d'avoir plus d'informations sur la spéciation et sur les mécanismes impliqués dans la mobilisation des ETM, particulièrement dans le cas du DNC.

Plomb dans les déchets miniers

Le plomb est un élément trace métallique caractéristique dans les déchets miniers et souvent présent en très grande quantité. Effectivement, contrairement aux sédiments urbains dont les concentrations ne dépassent pas les $500 mg/kg$, elles peuvent avoisiner les $5000 mg/kg$ dans les déchets miniers dans les exemples de Mines situées au Maroc, (R. Argane et al. 2016).

La répartition de cet élément dans les compartiments géochimiques est également différente. Sans présence de matière organique dans les déchets miniers, les compartiments contenant le plus de plomb sont les carbonates (lorsque les déchets sont carbonatés) (Othmani et al. 2015) ou les oxydes de fer et de manganèse (Margui et al. 2004 ; Ramos, Hernandez et Gonzalez 1994). Ces matrices solides ont aussi la particularité de présenter des phases cristallines contenant des carbonates en quantité importante. C'est le cas de la galène (PbS) et de la cérusite ($PbCO_3$) par exemple. Le plomb ou les phases contenant du plomb peuvent être en inclusion dans d'autres phases minérales comme les oxydes ou hydroxydes (R. Argane et al. 2016).

Il est difficile d'établir un profil standard de la répartition du plomb dans les déchets miniers étant donné leur complexité. Effectivement, cette répartition dépend de la teneur totale, du type de matrice solide, ainsi que des propriétés chimiques (Ramos, Hernandez et Gonzalez 1994). Des études soulignent l'importance de connaître la spéciation des éléments traces métalliques et particulièrement du plomb car les extractions séquentielles ne suffisent pas (Fanfani, Zuddas et Chessa 1997 ; Asavapisit, Fowler et Cheeseman 1997).

2. 2. 4 Les cas étudiés dans cette thèse : la problématique des déchets miniers au Maroc

Au Maroc, l'industrie minière a toujours contribué fortement à l'activité économique. C'est toujours un vecteur de développement mais, la réhabilitation des déchets est peu prise en compte par la réglementation et les industriels. Ce secteur industriel représente plus de 27% de l'ensemble des exportations nationales du Maroc et le produit intérieur brut associé serait d'environ 6%. Mais, au même titre que pour les pays européens dont la France, la problématique des déchets miniers est encore peu voire pas prise en compte. Actuellement, plus de 200 sites miniers sont abandonnés (R. Argane et al. 2016).

Les deux mines étudiées lors de ce doctorat, en association avec les études sur le sujet du Maroc et particulièrement la thèse de Rabei Argane, se situent sur les districts plombifères de la Moulouya, Maroc, qui a subi une intense exploitation depuis les années 1930. Désormais, ces sites miniers sont abandonnés et laissent place à des ruines de bâtiment comme les ateliers et les laveries, des lacs de carrières, des empilements de stériles d'exploitation et des millions de tonnes de rejets de concentrateurs entreposés dans des parcs à résidus.

La problématique de pollution environnementale via les eaux météoriques par ruissellement et lixiviation des déchets miniers est également présente de la même manière qu'expliqué précédemment. Mais dans ce cas d'étude, une problématique supplémentaire apparaît quant à l'utilisation de ces résidus miniers non contrôlée par la réglementation. Ainsi, les déchets miniers de Zeida et Mibladen sont utilisés comme matériaux de construction prisés. Utilisés comme sable naturel par les habitants de la région, ils permettent la production de mortier de finition et de surfaçage des murs d'habitation. Des études traitants de la faisabilité de l'utilisation de ces résidus miniers comme substituants aux sables pour la réalisation de mortiers d'enduit et de maçonnerie ont permis de mettre en évidence que la consistance et la résistance à la compression des mortiers diminuent avec l'augmentation du taux de substitution des rejets à faibles teneurs en sulfures. Plus précisément, ces travaux soulignent

la possibilité intéressante d'utilisation de ces déchets miniers sous réserve d'appliquer une désulfuration environnementale. Pour autant, ces matériaux restent une source d'exposition importante aux éléments traces métalliques sans une fixation forte dans les phases cimentaires des matériaux de BTP (Benzaazoua et al. 2008 ; R. Argane et al. 2016).

Synthèse

Cette partie a pour objectifs de présenter l'état de l'art sur la connaissance de la spéciation et la mobilité potentielle des métaux lourds présents dans deux types de matrices solides contaminées que sont les sédiments de bassin d'infiltration et les déchets miniers. Les différentes matrices solides étudiées ici, bien que de nature différente, ont pour autant toutes un impact potentiel sur l'environnement et le risque sanitaire. Dans les deux cas, leur complexité n'a, actuellement, pas encore permis de définir simultanément tous les processus géochimiques impliqués dans la mobilisation des éléments traces métalliques.

L'association entre une étude expérimentale et un modèle associé, appliqué sur ce type de matrice solide est très novateur et pourrait permettre une gestion adéquate pertinente et éco-techniquement fiable. Le premier objectif de la thèse sera donc d'étudier le relargage des éléments majeurs et traces métalliques en fonction de l'évolution du pH. C'est l'association de l'expérimental (dosage de capacité de neutralisation acido-basique) et de la modélisation représentative (logiciel PHREEQC) qui permettra de prendre pleine mesure des mécanismes de relargage des éléments. L'objectif sera alors de proposer une méthodologie générale, applicable sur différents types de matrices solides complexes polluées. Cette méthodologie sera appliquée tout au long du manuscrit, dans des cas d'étude différents et avec des objectifs adaptés.

Deuxième partie

Matériels et Méthodes

Chapitre 1

Matrices solides étudiées et leur caractérisation

1. 1 Bassin de Django Reinhardt à Chassieu

1. 1. 1 Localisation géographique

La bassin étudié pendant ce doctorat se situe sur la commune de Chassieu, dans l'agglomération lyonnaise en France 11. Le grand Lyon, communauté urbaine de Lyon, a mis en place une politique de développement des techniques alternatives pour la gestion des eaux pluviales, dont font partie les bassins d'infiltration. Ce choix d'infiltration dans l'est lyonnais repose sur i) la protection de la ville contre les inondations, ii) le développement d'un réseau pluvial à moindre coût, iii) la protection et l'alimentation de la nappe phréatique de l'est lyonnais. L'Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine (OTHU, fédération de recherche) créé en 1999 regroupe des gestionnaires et des scientifiques lyonnais dans le but d'étudier des rejets urbains par temps de pluie, et leurs impacts sur les milieux récepteurs. Les partenaires de ce projet sont le Grand Lyon, l'Agence de l'Eau (Rhône Méditerranée et Corse), le Ministère de la Recherche, le Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer ainsi que le région Auvergne-Rhône-Alpes.

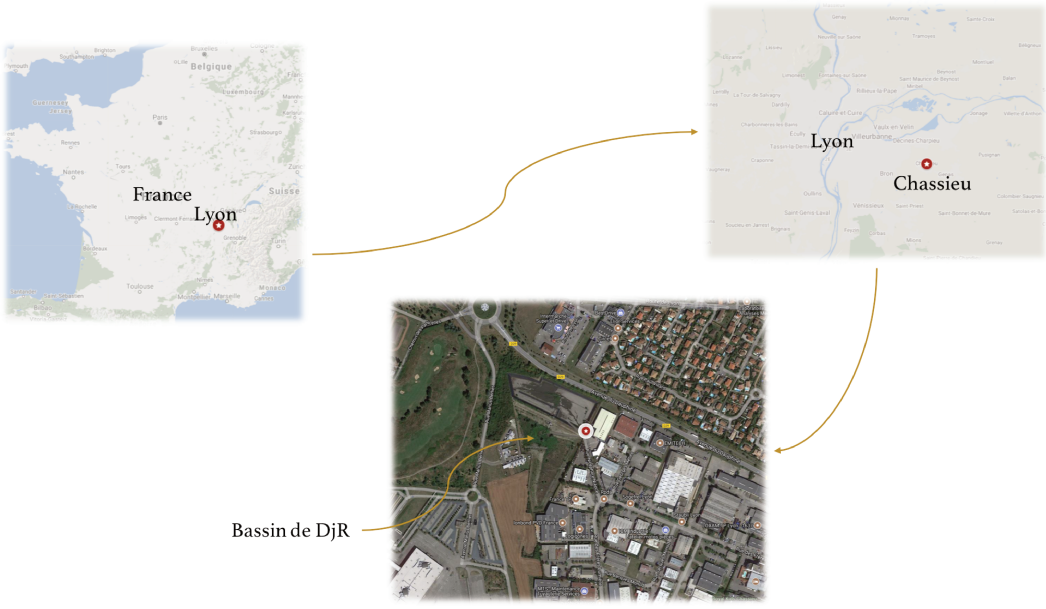


FIGURE 11 – Localisation géographique du bassin Django Reinhardt à Chassieu

1. 1. 2 Contexte géologique

La nappe de l'Est lyonnais est composée de trois couloirs fluvio-glaciaires (Meyzieu, Décines et Heyrieux) contenant un volume d'environ 400 millions de m^3 d'eau. Elle appartient à un groupement de trois aquifères avec la nappe de la molasse (sous-jacente aux couloirs à l'extrême sud, contenant 3,5 milliards de m^3 d'eau) et la nappe alluviale du Rhône (importantes capacités de recharge). Ceux-ci sont intégrés dans un Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux, approuvés le 24 juillet 2009 suite au travail de la commission locale de l'eau. Les enjeux de ce SAGE portent autour de la nappe patrimoniale, de l'urbanisation et de l'aménagement du territoire mais également de l'agriculture et de l'exploitation des gravières (extraction des granulats). Ces enjeux sont de taille puisque la communauté urbaine du Grand Lyon dispose du plus grand champ captant d'Europe avec une eau de qualité en très grande quantité (près de 550 000 m^3 d'eau prélevée par l'agglomération par jour).

L'infiltration des eaux pluviales se fait rapidement dans un sol avec une conductivité hydraulique élevée de 7.10^{-3} à 9.10^{-3} m/s (BURGEAP, 1995). Ce bassin se distingue par sa grande taille (contrairement à d'autres bassins de l'agglomération lyonnaise) mais également par le bassin versant associé qui est industriel et la colonisation végétale.

1. 1. 3 Caractéristiques hydrauliques

Plus particulièrement, le LEHNA et le LGCIE travaillent sur 20 bassins de rétention et/ou d'infiltration du Grand Lyon, depuis 20 ans. Dans le cadre de la thèse, le travail portera principalement sur le bassin d'infiltration de Django Reinhardt (DjR). Ce site est d'autant plus intéressant qu'il est connu car suivi depuis longtemps dans le cadre de nombreuses recherches comme détaillées ci-après. De plus, il est également accessible pour ces travaux de recherches. Le bassin est situé sur la commune de Chassieu (banlieue Est de Lyon), drainant une zone industrielle de près de 185 hectares dont le coefficient d'imperméabilisation est de 70% environ et la pente approximativement de 4%, orientée Est-Ouest Le bassin s'étend sur 2 hectares, pouvant contenir 30 000 m^3 d'eau et de pente moyenne de 0.004 $m.m^{-1}$. Les entrants sont de deux types : les eaux de ruissellement (conséquence des périodes de pluies) et les eaux de "temps sec" (apport continu des processus industriels du bassin versant).

Cet ensemble est composé d'un bassin de rétention et d'un bassin de décantation, dont les photographies sont présentées par la figure 12. Le sous-sol du bassin d'infiltration est un dépôt fluvioglaciaire datant du quaternaire (Winiarski et al. 2006 ; Goutaland 2008). Ces dépôts sont mis en place par des systèmes fluviaux dits en tresse (morphologie en forme des chenaux), dont la sédimentation est du même type que d'autres dépôts, comme les cônes alluviaux ou les dépôts alluvionnaires grossiers (Goutaland 2008).

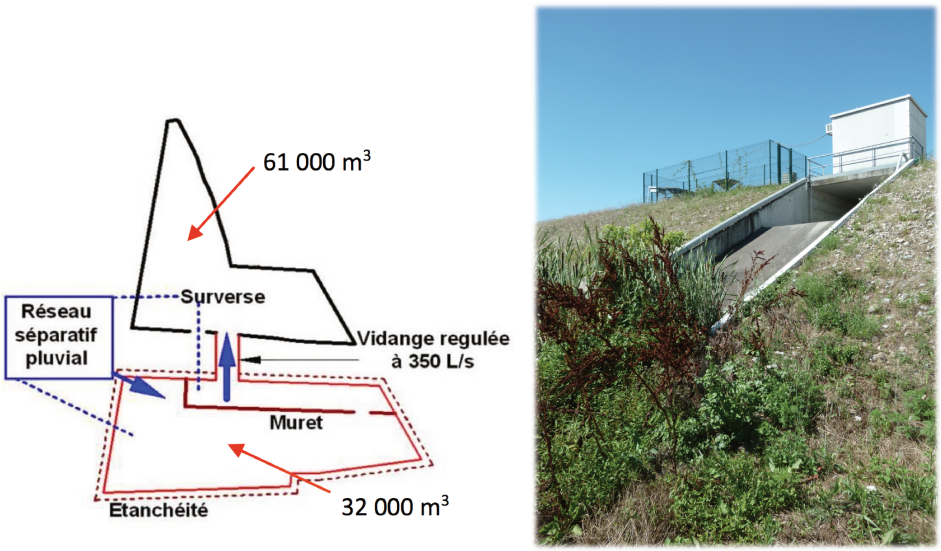


(a) Bassin de décantation (b) Bassin d'infiltration

Figure 12 – Photographies des bassins de Django Reinhardt à Chassieu

1. 1. 4 Fonctionnement du bassin

Le premier bassin de 32000 m² est un bassin de décantation imperméable (Figure 12a). Les eaux de pluies sont d'abord acheminées dans ce bassin pour une première phase de décantation. Une grande partie des matières en suspension se dépose donc en fond de bassin à ce niveau là. Le muret et un système de sur-verse proposent une régulation de l'arrivée d'eau dans le second bassin 13a. Ce dernier est un bassin d'infiltration (Figure 12b) qui, lui, est perméable. Ce système permet donc une première décantation avant l'infiltration des eaux vers la nappe phréatique.



(a) Schéma des bassins (b) Cabine de mesure sur la surverse

FIGURE 13 – Fonctionnement des bassins de Django Reinhardt à Chassieu

Django Reinhardt est un site d'étude pilote de l'OTHU, permettant le suivi en continu des débits entrants, de la pluviométrie, de la turbidité, du pH des eaux entrantes, de la hauteur d'eau dans les bassins, etc. Des piézomètres sont également installés en amont et en aval du bassin permettant le suivi de la qualité des eaux atteignant la nappe. Une station de mesure (figure 13b) est présente sur le site et des prélèvements sont effectués régulièrement.

Le fonctionnement du bassin d'infiltration suit un cycle de trois étapes, qui impacte l'état d'agrégation de sédiments (BADIN, BEDELL et DELOLME 2009). Dans un premier temps, le bassin mis à sec présente une sédimentation et une structure stables. Cette phase peut durée de quelques jours à quelques mois en fonction des conditions météorologiques. Vient ensuite la phase d'ennoyage du bassin qui peut durer de quelques heures à quelques jours, où l'équilibre thermodynamique est modifié. Enfin, la phase de remise à sec du bassin est la phase de re-équilibre car il n'y a plus d'apports extérieurs. Elle dure de quelques jours à quelques mois (figure 14).

1. 1. 5 Campagnes d'échantillonnage

La première campagne d'échantillonnage des sédiments du bassin de Django Reinhardt a été réalisée le 3 juillet 2013. L'échantillonnage est effectué sur la matrice solide sédimentaire, jusqu'à la limite avec le dépôt fluvio-glaciaire sous-jacent. Comme vu précédemment, les zones du bassin ne sont pas toutes soumises au même apport en eau et donc potentiellement au même apport de matière en suspension, mais également aux mêmes conditions physico-chimiques. Pour tenter de répondre à la première problématique de variation spatiale de

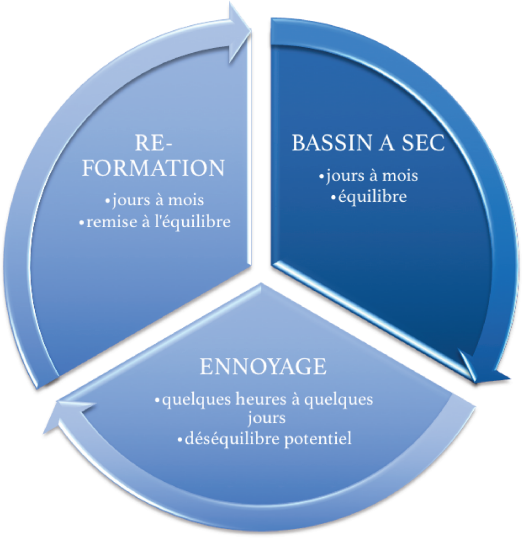


FIGURE 14 – Evolution de l'état d'agrégation des sédiments du bassin d'infiltration en fonction de l'utilisation du bassin

pollution du bassin, trois points d'échantillonnage ont été choisis : les points des zones 1, 2 et 3, signalés en beige sur la figure 15.

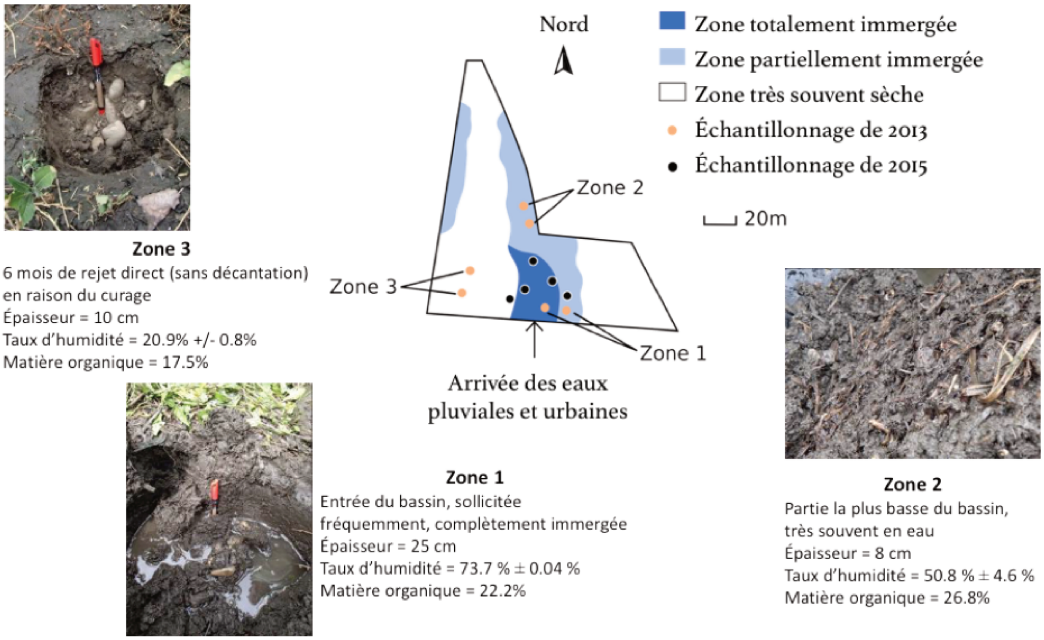


FIGURE 15 – Illustration des positions des différents échantillons

Trois zones distinctes représentent la disparité d'ennoyage du bassin. La première se trouve dans la zone la plus humide, à l'entrée du bassin. Elle est sollicitée fréquemment, quelle que soit la météo et quasiment immergée en permanence. La seconde zone se trouve un peu plus éloignée de l'entrée du bassin. Cependant, elle représente la partie la plus basse du bassin et donc souvent en eau. La troisième, en revanche, est la zone la plus sèche car plus haute que la zone d'arrivée et relativement éloignée. En revanche, elle a reçu directement les rejets urbains pendant 6 mois, en raison du curage du bassin de rétention.

Une seconde phase d'échantillonnage a été réalisé en 2015 (points noirs sur la figure 15). Elle a principalement été effectuée autour de la zone d'arrivée des eaux provenant du bassin de décantation.

Pour les deux campagnes d'échantillonnage, après récupération, ces échantillons ont été lyophilisés et conservés à 4°C. La lyophilisation permet d'assécher le sédiment par sublimation, le rendant donc plus stable.

1. 1. 6 Caractérisation des sédiments urbains

La première étape de caractérisation consiste à mesurer l'**humidité résiduelle** des échantillons. Ces mesures ont été réalisées au LGCIE de l'INSA. Ce taux d'humidité résiduelle a été calculé selon la norme AFNOR NF P 94-050. La perte en eau d'un échantillon est mesurée par un passage en étuvage durant 24 heures à 105°C. Ainsi, la perte en eau est calculée par pesage différentiel de l'échantillon avant et après séchage. Le taux d'humidité représente donc la proportion de cette différence sur la masse du sédiment humide, selon la réaction 1.1.

$$\theta = \frac{(mw-ms)}{mw} \tag{1.1}$$

où mw est la masse du sédiment humide et ms la masse du sédiment sec.

Le taux d'humidité des trois échantillons prélevés pendant l'échantillonnage de 2013 a été mesuré le jour même du prélèvement. Le taux d'humidité de la zone 1 est de 66,5%, celui de la zone 2 est de 52,6% et celui de la zone 1 est de 21%. Ces résultats sont cohérents avec le régime hydrique que les zones subissent puisque la première est toujours en eau, la seconde partiellement immergée alors que la dernière est très souvent à sec.

Par la suite, le **teneur en matière organique** et l'analyse granulométrique des sédiments ont été réalisés au LEHNA à l'ENTPE. La matière organique d'un échantillon représente les produits de l'activité biologique des sédiments accumulés et des apports provenant des organismes vivants comme les résidus de végétaux et d'animaux, les produits de décomposition ou encore les matières exogènes. La teneur massique en matière organique est mesurée selon la norme AFNOR XP P 94-047, selon l'équation 1.2.

$$\frac{(masse\ seche\ -\ masse\ apres\ calcination)}{masse\ seche} \tag{1.2}$$

La perte de masse de l'échantillon (préalablement séché) après une calcination dans un four à une température de 450°C permet de déterminer la teneur massique en MO de l'échantillon.

Une **analyse granulométrique** a également été effectuée pour ces échantillons afin de déterminer la distribution par taille des particules. L'étude des distributions granulométriques a été fait suivant la norme NF ISO 13320-1 par granulométrie laser *Malvern Mastersize 2000* présent au LEHNA à l'ENTPE. Cette mesure a été réalisée sur la phase aqueuse, après être passé au tamis de $1,6mm$.

Les sédiments urbains de DjR sont composés de la sédimentation des matières en suspension des eaux pluviales (85-90%), mais également de la matrice solide sédimentaire profonde (le dépôt fluvio-glaciaire de l'Est lyonnais) (10-15%). Les mesures granulométriques sont présentées sur la figure 16, en fonction des trois cas d'étude du prélèvement de 2013 (zones 1, 2 et 3). Pour rappel, la zone 1 est la zone d'arrivée dans le bassin d'infiltration, totalement immergée, la zone 2, un peu plus loin est partiellement immergée alors que la zone 3 est la plus sèche car immergée uniquement en cas de fortes pluies.

Le dépôt fluvioglaciaire sur lequel repose le bassin d'infiltration étudié est composé de deux lithofaciès majoritaires de type graviers sableux carbonatés (Goutaland 2008). Plus de 95% du dépôt présente une texture supérieure à 50 μm (Fevrier 2001), possédant donc un caractère sableux (figure 16). En revanche, les sédiments de surface du bassin (technosols) sont beaucoup plus fins. En effet, il y a plus de 60% de limon en surface contre 10% pour

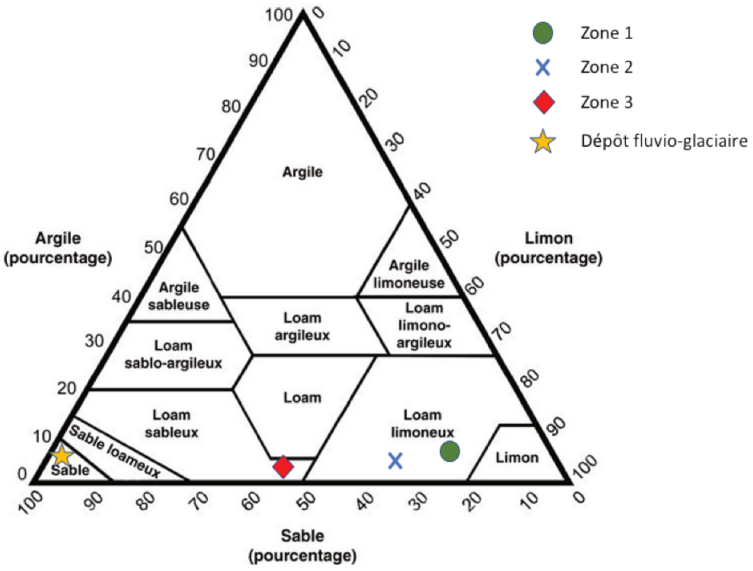


FIGURE 16 – Triangle de structure

les lithofaciès du dépôt en profondeur, et jusqu'à 15% d'argile en surface contre 8% en profondeur (WINIARSKI et al. 2006).

Cette différence significative entre les sédiments de surface et la matrice solide du dépôt sous-jacent s'explique par l'apport de matière en suspension important de l'eau pluviale urbaine. En effet, ce vecteur de transport apporte des éléments fins d'origines diverses (érosion, entraînement de particules déposées par temps sec...) (WINIARSKI et al. 2006 ; BADIN, BEDELL et DELOLME 2009). Ce limon sert d'ailleurs de filtration physique par l'intermédiaire des solides, des bactéries et de la matière organique entre l'eau pluviale et la zone non saturée du bassin (WINIARSKI et al. 2006).

Les échantillons des zones 1 et 2 sont de type limono-silteux. Ces résultats sont similaires à d'autres études ayant porté sur le même bassin d'infiltration (C. DURAND 2003 ; CLOZEL et al. 2006 ; RUBAN 2009). De la même manière, le d_{50} (diamètre pour lequel 50% des grains en nombre sont plus petits, il représente la taille moyenne des grains) de l'échantillon de la zone 1 est égal à 20,38 μm et celui de la zone 2 est égal à 22,32 μm. Ils sont similaires aux données obtenues pour des sédiments urbains issus d'autres bassins d'infiltration (CLOZEL et al. 2006). L'échantillon de la zone 3 est, quant à lui, de type limon à limon-sableux plus grossier avec un d_{50} de 59,93 μm. Cela pourrait s'expliquer par l'absence de passage des eaux dans le bassin préalable de décantation pendant la période de 6 mois précédent le prélèvement. Ainsi, une partie des plus grosses matières en suspension n'a pas eu le temps de se déposer dans le premier bassin. Cette observation souligne l'importance du passage des eaux dans le bassin de décantation.

Dans le cadre du projet EC2CO, différentes **caractérisations minéralogiques** ont été réalisées sur les échantillons de 2013. L'UQAT (Université du Québec en Abitibi-Témiscaminque, du réseau de l'université du Québec, Canada) et le SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux de Nancy, France) ont déterminé le **contenu total en éléments** chimiques majeurs (O, Na, K, Al, Fe, Mn, Si, Ca et Mg) et traces métalliques (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn). Le SARM de Nancy a déterminé les teneurs totales en éléments par fusion alcaline et dissolution acide. Après séchage et broyage, l'échantillon est incorporé et mélangé à une solution de métaborate de lithium dans des creusets en platine pour être porté à haute température. Le verre alcalin produit est ensuite mis en solution à chaud par attaque à l'acide nitrique avant analyse des éléments majeurs traces. L'UQAT a procédé à une digestion par micro-ondes pour mesurer les concentrations en éléments.

Les **espèces minérales cristallisées** ont été identifiées par la méthode de diffraction des rayons X (DRX) par l'UQAT. Sans contact, elle permet de différencier les espèces minérales de même composition chimique mais de structure différente. Cependant, elle ne permet pas de définir les phases amorphes ou vitreuses de l'échantillon. Le faisceau de rayons X est diffracté par l'échantillon solide réduit en poudre et forme une figure de diffraction propre, le diffractogramme. C'est la comparaison de ce dernier avec les spectres de phases cristallines connues qui permet d'identifier les phases de l'échantillon. L'UQAT a complété ces mesures avec une analyse par microfluorescence X qui permet de mettre en évidence des associations potentielles entre les éléments majeurs et traces métalliques, une analyse par microscopie optique polarisant et par microscopie à balayage (MEB) couplé à une analyse dispersive en énergie (EDS) qui ont permises de fournir des informations sur la composition élémentaire.

1. 2 Déchets miniers

1. 2. 1 Phases pures représentatives

Avant le travail sur les déchets miniers en tant que tels, une première étude a été réalisée sur différents assemblages de phases pures : la calcite et la pyrite. L'objectif de cette étude est d'identifier finement le rôle joué par la dissolution de la calcite sur celle de la pyrite, les conditions acido-basiques et le relargage des éléments ainsi que leur spéciation. Afin de pouvoir appréhender des matrices solides plus complexes et polluées, il paraissait nécessaire de travailler sur des phases pures, étant donné la complexité des mécanismes géochimiques.

Les phases minérales étudiées sont la calcite (carbonate de calcium, *Fisher Chemical*) et la pyrite (disulfure de fer, textitAdrich), associés à du sable de mer extra pur, SiO_2 (*Fisher Chemical*). Les trois cas d'étude qui ont été réalisés sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11 – Composition des trois assemblages

Cas d'étude	Calcite	Pyrite	SiO_2
Calcite seule	$3g$	-	$7g$
Pyrite seule	-	$0,1g$	$9,9g$
Assemblage	$3g$	$0,1g$	$6,9g$

1. 2. 2 Mines de Zeida et Mibladen

Localisation géographique

Les deux sites étudiés se trouvent dans la région de Moulouya au Maroc (figure 17). Cette région a connu une importante période d'exploitation de gisements poly-métalliques à partir des années 1930. Elle était constituée de nombreuses zones à forte minéralisation puisqu'elle contenait les plus gros gisements de plomb et de zinc du Maroc. Les deux mines de Zeida et Mibladen (figure 17) sont présentes sur les districts plombifères de la Moulouya.

Contexte géologique

La mine de Zeida (figure 18a) a exploité 16 Gt de minerais à 4% de plomb, de 1972 à 1985. La mine de Mibladen (figure 18b) a exploité 6 Gt de minerais à 4% de plomb, de 1938 à 1983 (BRPM 2002). Sur ces sites miniers abandonnés se trouvent des ruines, des lacs de carrières, des empilements de stériles d'exploitation et des rejets de concentrateur dans des parcs à résidus, polluant les ressources en eau et les sols avoisinants.

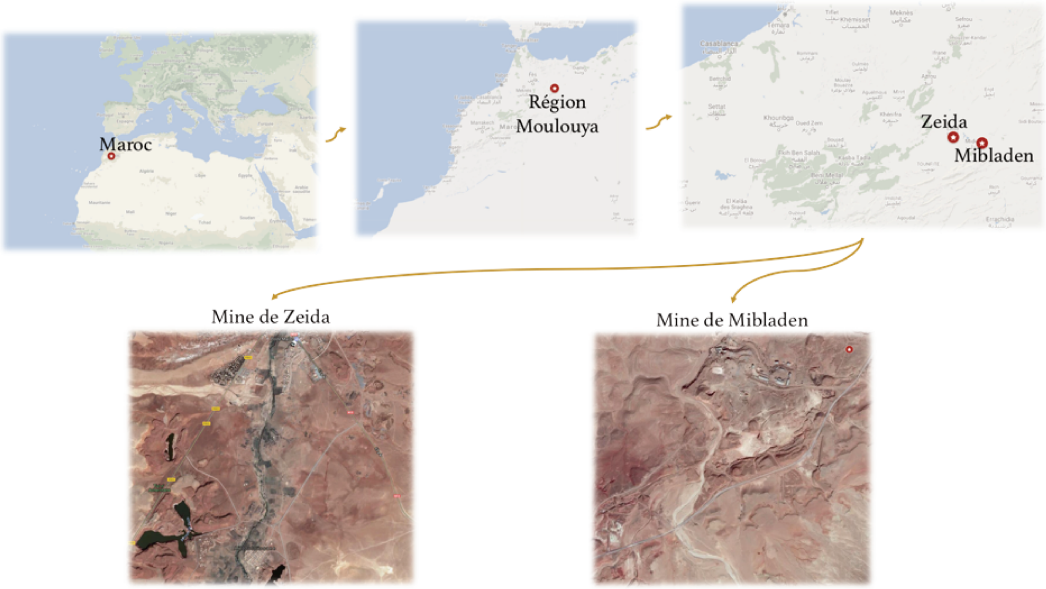
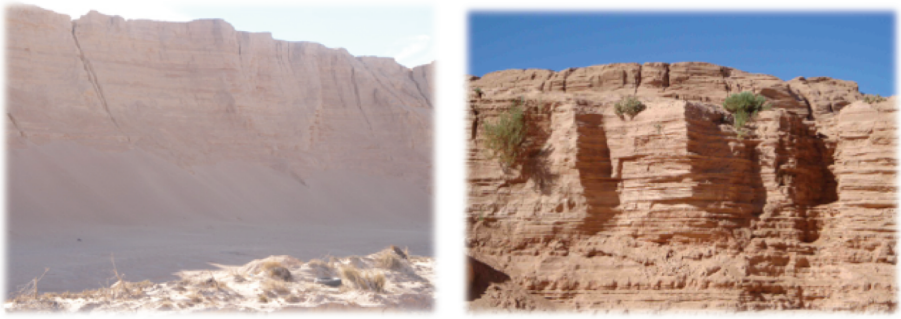


FIGURE 17 – Localisation géographique des mines de Zeida et Mibalden au Maroc dans la région de Moulouya



(a) Parc à résidus de la mine de Zeida (b) Parc à résidus de la mine de Mibladen

FIGURE 18 – Photographies des stériles miniers de Zeida et Mibladen

Campagne d'échantillonnage

Les prélèvements et la caractérisation de cette campagne d'échantillonnage ont été réalisés par Rabei Argane, dans le cadre de son doctorat sur "*Valorisation des rejets miniers à faible teneur en sulfures comme granulats pour mortiers*" (Rabei ARGANE 2015).

Comme expliqué précédemment, les usagers locaux utilisent les résidus miniers de Zeida et Mibladen. C'est pourquoi les points d'échantillonnage choisis ont été réalisés au niveau des principaux points d'approvisionnement des usagers locaux. Il y a eu cinq points de prélèvement au niveau de la mine de Zeida et deux autres points de prélèvement au niveau de la mine de Mibladen. Les échantillons ont été prélevés à la pelle mécanique sur une surface d'environ $1 * 2m$. Ils ont ensuite été séchés, homogénéisés et utilisés pour la caractérisation.

Caractérisation des déchets miniers

La **composition chimique** a été réalisée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy). Dans ce cas d'étude, l'échantillon solide des déchets miniers à d'abord été mis en solution pour faire une digestion en utilisant successivement de l'acide nitrique (HNO_3), du brome liquide (Br_2), de l'acide fluorhydrique (HF) et de l'acide chlorhydrique concentré (HCl).

La **composition minéralogique** a été déterminée grâce à plusieurs analyses. La technique de diffraction à rayons X (DRX) permet d'identifier les phases minérales cristallisées et dans des proportions significatives (supérieures à 1%). Elle a été réalisée selon les mêmes process que présentés précédemment. Par la suite, une microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de préciser plus finement les déchets miniers. Elle a été couplée à une méthode de microanalyses par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) ou à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersive Spectroscopy).

Chapitre 2

Expérimentations et modélisation

2. 1 Dosage de capacité de neutralisation acido-basique

2. 1. 1 Norme européenne

Le dosage de capacité de neutralisation acido-basique caractérise la stabilité physicochimique et la capacité tampon à l'agression acide-base d'une matrice solide. Il a été réalisé selon la norme européenne NF EN 14429 (AFNOR CEN/TS 2015), développée par le Comité Européen de Normalisation, et l'aide des travaux de (Coussy et al. 2011 ; Glass et Buenfeld 1999 ; Peyronnard et al. 2009). Cette méthode consiste à mélanger la matière solide avec de l'eau contenant des quantités différentes de HNO_3 et KOH à 5 mol/L, afin de balayer toute la gamme de pH. Elle permet de produire un nombre important d'informations comme l'évolution du pH, la conductivité et le potentiel d'oxydo-réduction, mais aussi les teneurs en éléments majeurs et traces métalliques du *lixiviat*. Le protocole expérimental se découpe en quatre étapes : une pré-étude, une phase de préparation et une phase de mesures (Figure 21).

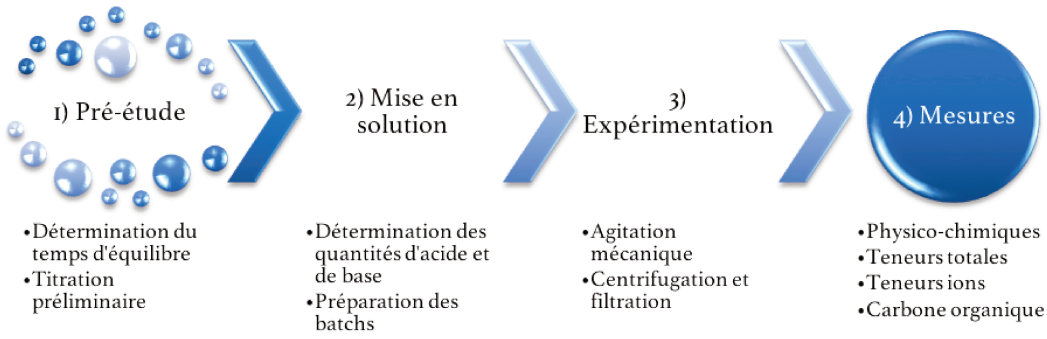


Figure 21 – Protocole expérimental du test

2. 1. 2 Protocole expérimental

Pré-étude

La pré-étude permet le calcul du temps d'équilibre thermodynamique (θ) et des quantités d'acides et de bases à introduire pour balayer une gamme de pH comprise entre 1 et 13. La matrice solide étudiée est séchée et tamisée à 1 mm. La matière sèche est ensuite introduite selon un *ratio* liquide/solide de 10, dans un becher avec de l'eau pure. Une titration préliminaire est effectuée pour mesurer l'évolution du pH en fonction des quantités d'acide et de base ajoutées au mélange précédent. Ces quantités sont exprimées en milli-équivalents

d'ion H^+ ajoutés par kg de matière sèche. Elles sont donc positives lors de l'ajout de H^+ et négatives lors de l'ajout de OH^-.

Mise en solution

Cette étape importante permet la mise en place des différents batchs. Deux solutions d'acide et de base sont préparées, HNO_3 et KOH à 5 mol/L. Dans chacun des batchs, le *ratio* liquide/solide de 10 est toujours identique, sachant que la partie liquide inclut l'ajout des solutions d'acide et de base. Le pH à $t = 0$ est mesuré dans chacun des batchs avant fermeture. Les différents volumes d'acide et de base ajoutés sont déterminés grâce à la pré-étude. En effet, la série de batchs à réaliser est définie par extrapolation du titrage préliminaire. L'objectif est d'obtenir une série de mesures qui balaient la gamme de pH, grâce à l'ajout de quantités différentes de base et d'acide dans les différents batchs (figure 23).

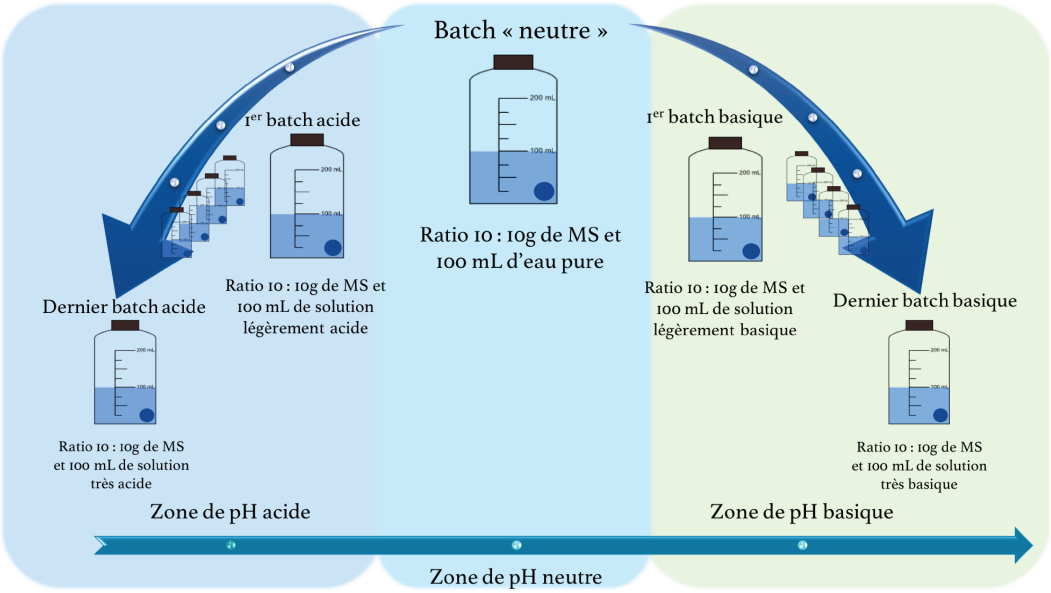


FIGURE 22 – Illustration de l'étape de mise en solution

Il est important de souligner que le batch "neutre" n'a pas forcément un pH proche de la neutralité (7). Effectivement, le pH du batch à l'eau pure dépend grandement des pouvoirs acidifiants ou alcalinisants de la matrice solide mise en solution. Ainsi, le batch "neutre" d'une matrice solide fortement chargée en carbonate aura un $pH \approx 9$ alors qu'une matrice solide chargée en pyrite pourra avoir un batch "neutre" à $pH \approx 4$.

Expérimentation

La troisième phase représente principalement la phase d'agitation mécanique pendant 48h. Au cours de l'agitation, le pH est mesuré à $t = 44h$. Les variations de ces mesures aux mesures finales (à $t = 48h$) permettront de vérifier l'atteinte de l'état d'équilibre du système. Après agitation les batchs sont centrifugés à 5000 tours par minute pendant 20 minutes. Le lixiviat est ensuite filtré à $0,45$ μm puis réparti dans 4 flacons différents (figure 23).

Mesures

Différentes mesures sont réalisées sur le *lixiviat*. Le **pH** est mesuré par une électrode de verre combinée (*Fischer Scientific*), selon la norme AFNOR ISO 10390. L'électrode est

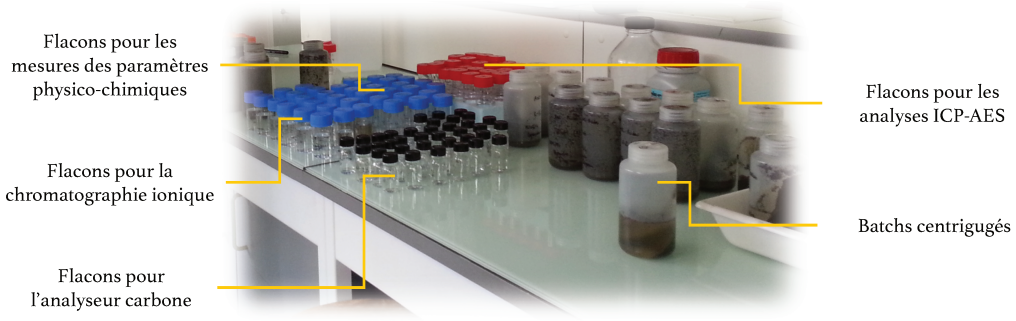


FIGURE 23 – Photographie de la partie expérimentation, DEEP, INSA, Lyon

plongée dans la solution après étalonnage. Le **potentiel d'oxydoréduction**, en mV, est lui mesuré par une électrode combinée ; une de platine et une de référence (*IntelliCAL MTC101 Hach*). La mesure s'inspire de la méthode de mesure du pouvoir oxydoréducteur développé par *Rodier, 1996*. L'électrode est périodiquement vérifiée avec une solution étalon (BS 890 Tacussel). Enfin, la **conductivité**, en $\mu S/m^2$, est mesurée grâce à une cellule de mesure (*sensION+ Hach*), selon la norme AFNOR ISO 11265. Le conductimètre (Consort C533) est équipé d'une cellule de mesure avec correction automatique de la température.

La concentration des éléments majeurs et traces métalliques est mesurée par **spectroscopie d'émission atomique au plasma couplé inductif** (ICPE-AES), au laboratoire DEEP, à l'INSA. En fonction des échantillons étudiés, les éléments majeurs sont l'aluminium, le calcium, le fer, le phosphate, le soufre et le silicium. Les éléments traces métalliques regroupent le chrome, le cuivre, le plomb et le zinc. L'ICP-AES est une technique reposant sur la mesure des émissions ioniques et atomiques des éléments présents dans un échantillon liquide.

Pour compléter ces informations sur les teneurs totales dans le *lixiviat*, des mesures par **chromatographie ionique** ont été réalisées. Selon les échantillons, les teneurs en $Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2w-}, Ca^{2+}$ ont été mesurées. Enfin, pour les échantillons contenant de la **matière organique** de manière significative, un dosage de carbone organique dissous (COD) a également été réalisé (*Shimadzu, modèle TOC 5050A*). Le COD est mesuré par oxydation thermique, par un COT-mètre. Cela consiste à oxyder le carbone organique dans un four à haute température après acidification de l'échantillon.

2. 1. 3 Adaptation du protocole en fonction des matrices solides

Le même protocole a été appliqué sur toutes les matrices solides étudiées ici. Malgré tout, en fonction des besoins et des caractéristiques des matrices, certaines différences sont synthétisées dans le tableau 21.

2. 2 Modélisation géochimique

Si la partie précédente sur l'expérimentation de l'ANC/BNC est aussi détaillée c'est parce que chaque point du protocole est indispensable pour la représenter au mieux grâce au modèle géochimique. L'objectif de la modélisation ici porte dans un premier temps sur la validation et l'identification des mécanismes de relargage des éléments majeurs et traces métalliques. Si l'objectif n'est pas de la prédiction au sens strict, elle permettra tout de même, à

TABLEAU 21 – Les différences applications du protocole entre les matrices étudiées

	Sédiments urbains DjR 2013	**Sédiments urbains DjR 2015**	**Phases pures**	**Déchets miniers**
Mise en solution	HNO_3 et KOH à 5 mol/L	HNO_3 et KOH à 5 mol/L	HNO_3 et NaOH à 5 mol/L	HNO_3 et NaOH à 2 mol/L
Batchs	72 h, 10 g pour 100 mL	72 h, 10 g pour 100 mL	48 h, 5 g pour 50 mL	8 jours, 5 g pour 50 mL
Paramètres	pH, conductivité et potentiel d'oxydoréduction	pH, conductivité et potentiel d'oxydoréduction	pH, conductivité et potentiel d'oxydoréduction	pH et conductivité
Éléments majeurs	Al, Ca, Fe, P, S, Si, anions, cations et matière organique	Al, Ca, Fe, P, S, Si, anions, cations et matière organique	Ca, Fe, S	Anions chlorures et sulfures
Éléments traces métalliques	Cu et Zn	Cr, Cu, Pb et Zn	-	Pb

terme et une fois la compréhension établie, d'évaluer les différents risques environnementaux et sanitaires dans des conditions physico-chimiques différentes réelles.

2. 2. 1 Logiciel PHREEQC

Équilibres thermodynamiques et lois d'action de masse

Comme présenté précédemment, le logiciel PHREEQC considère les éléments répartis entre leurs différentes espèces, qu'elles soient solides, liquides ou gazeuses, selon la loi d'actions de masse présentée par la réaction 2.1 (APELLO et POSTMA 2005).

$$K_i = a_i \prod_{m=1}^{M} a_m^{-C_{m,i}} \tag{2.1}$$

avec a_i et a_m les activités des espèces, $C_{m,i}$ le coefficient stoechiométrique de l'espèce m, positif pour un réactif, négatif pour un produit, M le nombre d'espèces, K_i la constante d'équilibre thermodynamique.

Ces lois permettent également de définir l'indice de saturation (SI). Il représente une comparaison entre le produit de solubilité d'une espèce (activités théoriques des espèces) et le produit d'activité ionique (activité réelle des espèces) (ZHU et ANDERSON 2002 ; PARKHURST, APPELO et al. 1999). L'indice de saturation est nul lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique. En revanche, si le système est sursaturé en produit, le produit de solubilité est supérieur à 0, et inversement.

En solution aqueuse, l'activité thermodynamique des espèces dissoutes est classiquement liée à leur concentration et le coefficient d'activité de l'espèce. Ce dernier dépend de la charge ionique et de la force ionique. Ainsi, lorsque les solides sont présents sous forme de phases pures, l'activité est considérée comme unitaire, quelle que soit la quantité présente (ZHU et ANDERSON 2002). Et, lorsque les solides sont sous forme de "solutions solides" l'activité du minéral est définie par rapport à sa fraction molaire dans la solution solide.

Pour prendre en compte la phase gazeuse pouvant interagir avec les matrices solides le modèle intègre les équilibres entre les gaz et la solution aqueuse (ZHU et ANDERSON 2002). C'est la loi de Henry (2.2) qui est généralement utilisée.

$$P_i = c_H . a_i \tag{2.2}$$

avec c_H la constante de Henry, a_i l'activité de l'espèce aqueuse et P_i la pression partielle de l'espèce i.

PHREEQC permet également l'intégration des phénomènes de sorption dans le modèle. La sorption s'explique par les interactions entre les solutés et les surfaces des solides : i)

l'échange cationique qui représente la substitution d'un cation de la phase solide par un cation de la solution aqueuse et ii) la complexation de surface qui représente les interactions chimiques et électrostatiques entre les ions et les surfaces chargées des solides. La modélisation de ce dernier phénomène est basée sur le modèle Dzombak et Morel (Dzombak 1990).

C'est par l'intermédiaire de toutes ces lois d'actions de masse que le modèle permet d'établir les états d'équilibre d'un système géochimique.

Base de données

La base de données contient tous les composants et réactions qui pourront être simulés par le modèle. Elle référence toutes les données thermodynamiques des espèces chimiques. Il existe plusieurs bases de données utilisables sur PHREEQC. Le choix de la base de données dépend de plusieurs critères : la complexité de la modélisation à effectuer, l'objectif du modèle et les composantes des phases représentées. Certaines bases de données sont adaptés aux études d'isotopes, d'autres aux études de phases minérales etc.

llnl est la base de données utilisée dans cette thèse. C'est la base de données la plus complète en ce qui concerne l'intégration des phases minérales. Elle a été préparé par Jim Johnson au *Lawrence Livermore National Laboratory* dans un format adapté aux géochimistes. C'est ensuite Greg Anderson, aidé de David Parkhurst qui l'ont converti en format adapté à PHREEQC.

Le code d'entrée : représentation de l'ANC/BNC

Avant toute chose, il est nécessaire de représenter le plus fidèlement possible le mélange de l'ANC/BNC. Il faut donc représenter la phase solide mais également la phase liquide et la phase gazeuse du batch. Il est également nécessaire d'introduire le maximum de mécanismes qui impact le mélange. PHREEQC fonctionne en "blocs" de calcul dans chacun desquels les équilibres thermodynamiques se réalisent selon les différents processus chimiques. Le compartiment défini pour décrire une solution aqueuse se nomme **SOLUTION**. Il permet de définir les paramètres physico-chimiques, de les fixer ou non mais également d'introduire des espèces en solution et leur concentration initiale. Il est important de préciser que le logiciel PHREEQC travaille avec un équivalent d'un litre de solution par défaut. Afin de représenter les phénomènes de dissolution et de précipitation, PHREEQC propose un bloc nommé **EQUILIBRIUM_PHASES**. Il permet de définir les quantités initiales de chacune des phases pouvant réagir de manière réversible avec la phase aqueuse. Elles peuvent donc précipiter ou se dissoudre pour atteindre l'équilibre avec la solution. Il est également possible d'interdire la précipitation pour ne laisser que la perspective de dissolution, en fonction de la pertinence des données. La phase gazeuse atmosphérique peut être définie par le compartiment **GAS_PHASE** et le nombre de moles des gaz présents. Il est possible également de définir la pression et le volume initiaux et de les imposer constants. Les équilibres de chaque composant gazeux sont définis d'après la loi des gaz parfaits ou l'équation d'état de Peng-Robinson (Peng et Robinson 1976). Ces trois fonctions permettent de définir classiquement les trois compartiments (solide, liquide et gaz) qui composent le batch expérimental.

PHREEQC permet également de représenter d'autres processus intervenant lors de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique entre les différents compartiments. La complexation de surface par l'intermédiaire du bloc **SURFACE** (Davis et Kent 1990). Dans nos cas d'étude, les surfaces modélisées n'intègrent pas les phénomènes électrostatiques. La surface peut être définie indépendamment des autres blocs, comme pour la matière organique par exemple. Mais, elle peut aussi être conditionnée par la quantité présente dans l'assemblage

minéral, comme pour la complexation de surface sur les hydroxydes de fer. Le phénomène d'adsorption chimique peut être défini par le compartiment **SOLID_SOLUTION**. Il permet effectivement de définir un assemblage de solutions solides. Chaque solution solide peut être "non-idéale" et composée de deux composants ou alors "idéale" avec n'importe quel nombre de composants. Il est possible de définir chacun des paramètres de cette solution solide. Il est également possible de définir les phénomènes d'adsorption physique grâce au bloc **EXCHANGE**. Cela permet d'utiliser un assemblage d'un ou plusieurs échangeurs d'ions. La composition de cet assemblage peut être définie explicitement ou implicitement avec ce compartiment. Les informations plus précises de ces différents compartiments dans le cas de notre étude représentative de l'ANC-BNC sont présentées dans le tableau 22.

TABLEAU 22 – Les différents blocs utilisés pour représenter le batch de l'ANC-BNC

Bloc PHREEQC	**Représentation et description**
SOLUTION	Solution déminéralisée introduite dans chaque batch
EQUILIBRIUM_PHASES	Dissolution des phases minérales contenant les éléments majeurs et les éléments traces métalliques
SOLID_SOLUTIONS	Dissolution des éléments traces métalliques en adsorption chimique dans les phases majeures
GAS_PHASES	Interaction de la phase gazeuse représentant l'atmosphère en volume fermé du batch
SURFACE 1	Complexation de surface des éléments majeurs et traces sur la matière organique
SURFACE 2	Complexation de surface des éléments sur les hydroxydes de fer, conditionné par le bloc EQUILIBRIUM_PHASES
EXCHANGE	Adsorption physique des éléments majeurs et traces métalliques par le processus d'échange d'ions

Enfin, pour représenter la succession des différents batchs du test ANC-BNC et donc de parcourir toute la gamme de pH, le logiciel PHREEQC propose un bloc nommé **REACTION**. Cela permet d'ajouter au mélange les quantités d'acide ou de base, sur un nombre de pas défini par l'utilisateur. Ainsi, le protocole expérimental présenté précédemment peut être modélisé comme présenté sur la figure 24. Toutes les données nécessaires de chacun des points d'équilibre sont extractibles via le mot clef **SELECTED_OUTPUT**.

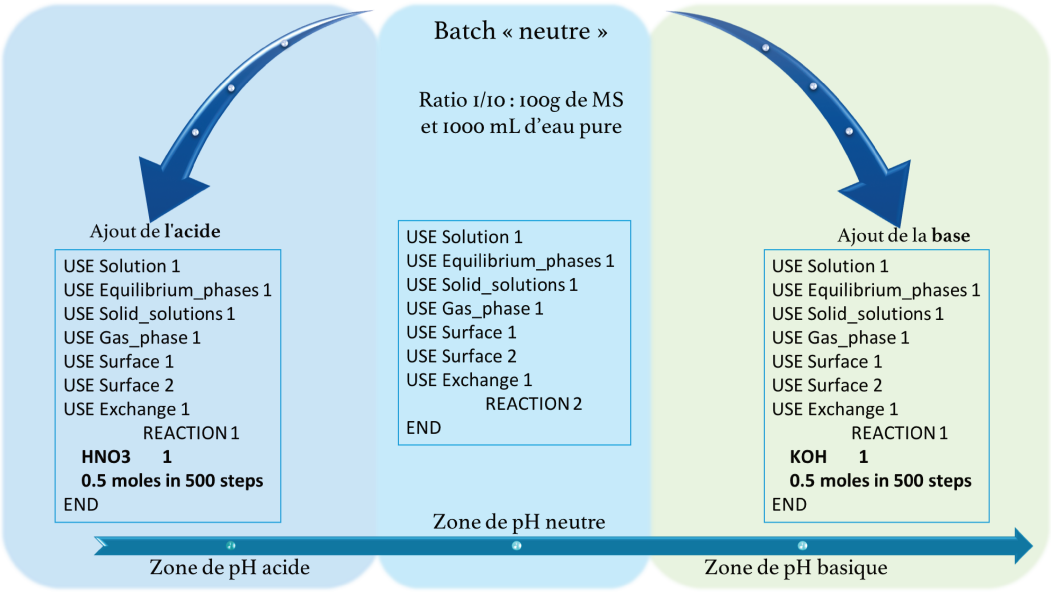


FIGURE 24 – Code de modélisation PHREEQC des tests ANC-BNC

Toutes les matrices étudiées sont différentes. Au même titre que l'adaptation du protocole ANC-BNC, le code le représentant l'a donc été tout autant. Par exemple, la complexation

de surface sur la matière organique a été intégrée au modèle des sédiments urbains du bassin d'infiltration de Django Reinhardt contrairement à ceux sur les déchets miniers. Pour obtenir des informations plus précises de chacun des codes associés à chaque cas d'étude, les annexes 1 à 6 présentent les codes PHREEQC des cas : 1) Sédiments urbains de DjR 2015, 2) Phases pures pyrite seule, 3) Phases pures calcite seule, 4) Phases pures assemblages, 5) Déchets miniers Zeida et 6) Déchets miniers Mibladen.

Protocole de modélisation

Pour compléter ces approches, une **modélisation inverse**, à partir des résultats expérimentaux du batch neutre permet d'identifier les phases minérales susceptibles d'être en équilibre avec la solution. Ces phases pourront être intégrées au modèle de représentation de l'expérimentation pour compléter les données. C'est particulièrement le cas des phases minérales amorphes ou des phases potentiellement présentes en petites quantités porteuses d'ETM. Une étude **bibliographique** est également nécessaire pour affiner le modèle et vérifier les cohérences de l'assemblage. Elle porte sur les phases minérales majeures mais également les ETM ou tout autre compartiment pertinent. Enfin, les **itérations successives** entre le modèle et l'expérimental sont nécessaires pour caler le modèle correctement. Dans un premier temps, les phases à impact fort sur les paramètres physico-chimiques sont modélisées, puis les phases porteuses des éléments majeurs qui conditionnent leur mobilisation et enfin les phases qui jouent un rôle dans la mobilisation des éléments traces métalliques. Les étapes successives et leurs liaisons de ce protocole sont présentées par la figure 25.

L'objectif de ce protocole complexe associant une analyse expérimentale et une modélisation géochimique est de déterminer la spéciation fine de tous les éléments (majeurs ou traces métalliques) en fonction du pH. Ce protocole sera appliqué à chacune des études de cas de ce doctorat, et sera complété et affiné en fonction des observations et difficultés rencontrées tout au long de ce travail.

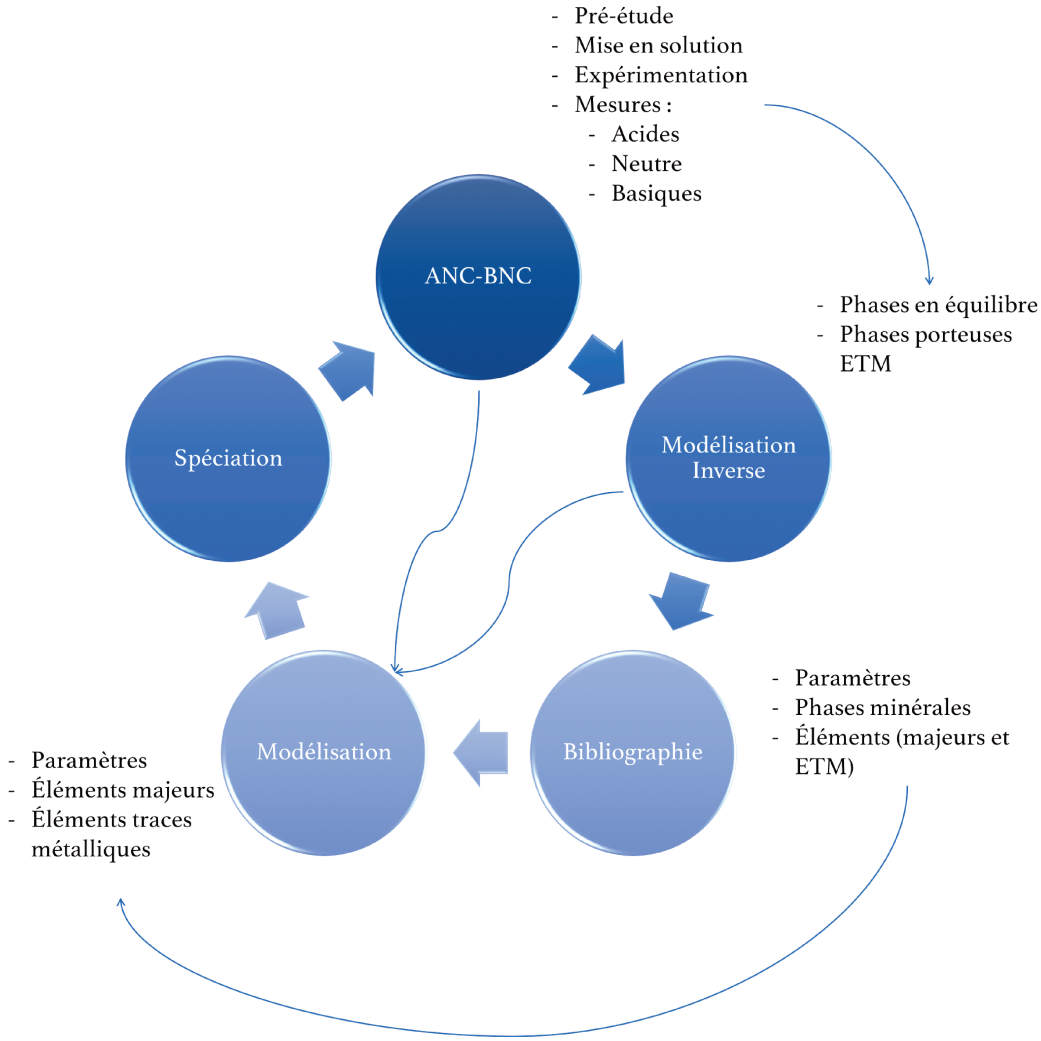


FIGURE 25 – Mind map du protocole

Troisième partie

Sédiments urbains

Chapitre 1

Stabilité de la mobilisation des éléments des sédiments urbains de Django Reinhardt - Article n° 1

Ce première article publié dans *Open Journal of Soil Science* en 2017 traite de la stabilité à la fois spatiale et temporelle du relargage des éléments majeurs et traces métalliques des sédiments urbains du bassin d'infiltration de Django Reinhart. En effet, la caractérisation de la spéciation et de la mobilité des éléments sont des informations clés pour améliorer les techniques d'évaluation des risques environnementaux et de gestion de ces matrices solides polluées. Les échantillons recueillis sur la couche sédimentaire ont été prélevés sur 3 zones en 2013 et 1 zone homogénéisée en 2015. Ils ont été analysés par le test de capacités de neutralisation acido-basique (AFNOR CEN/TS 2015). Les paramètres physico-chimiques (pH, potentiel d'oxydoréduction et conductivité) et les teneurs des éléments majeurs (Ca, Fe, P, S, Si, Cu, Zn et carbone total) ont été mesurés.

Cette étude a permis de mettre en évidence la stabilité spatiale et temporelle du relargage des éléments majeurs et traces métalliques par ces sédiments urbains. Cette observation est d'autant plus surprenante que les échantillons correspondent à des modèles très contrastés en terme d'approvisionnement en eaux pluviales et de conditions hydriques. Globalement, les éléments relargués suivent des tendances similaires en fonction du pH, soit une courbe de solubilisation en forme de cloche, avec des solubilités importantes aux valeurs extrêmes de pH. Il existe toutefois de légères différences sur le relargage des éléments majeurs. Cela s'explique principalement par les teneurs totales initiales différentes (comme la teneur en carbonate ou en matière organique). Le relargage du cuivre et du zinc dépend principalement des phases minérales porteuses qui constituent le sédiment. Tout cela permet de souligner que malgré des conditions environnementales variables du bassin d'infiltration, les propriétés chimiques des sédiments sont temporellement stables et uniformes spatialement. Ainsi, cette étude met en évidence la puissance et l'importance de l'information obtenue par les dosages de capacité de neutralisation acido-basique sur ce type de matrice solide complexe. Cela aide ainsi à poursuivre l'effort de généralisation des résultats expérimentaux pour une meilleure prédiction des risques liés à la gestion de ces matériaux contaminés.

Scientific Research Publishing

Open Journal of Soil Science, 2017, 7, 347-365
http://www.scirp.org/journal/ojss
ISSN Online: 2162-5379
ISSN Print: 2162-5360

Spatial and Temporal Stability of Major and Trace Element Leaching in Urban Stormwater Sediments

Clémentine Drapeau[1], Cécile Delolme[2], Vincent Chatain[2], Mathieu Gautier[2], Denise Blanc[2], Mostafa Benzaazoua[2,3], Laurent Lassabatère[1*]

[1]Université de Lyon, ENTPE, LEHNA (Laboratoire d'Ecologie des Hydro-systèmes Naturels et Anthropisés), Vaulx-en-Velin, France
[2]Université de Lyon, INSA Lyon, DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions), Villeurbanne, France
[3]Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, Canada
Email: *laurent.lassabatere@entpe.fr

How to cite this paper: Drapeau, C., Delolme, C., Chatain, V., Gautier, M., Blanc, D., Benzaazoua, M. and Lassabatère, L. (2017) Spatial and Temporal Stability of Major and Trace Element Leaching in Urban Stormwater Sediments. *Open Journal of Soil Science*, **7**, 347-365.
https://doi.org/10.4236/ojss.2017.711025

Received: October 5, 2017
Accepted: November 27, 2017
Published: November 30, 2017

Copyright © 2017 by authors and Scientific Research Publishing Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Open Access

Abstract

Urban sediment generated by stormwater management techniques are highly contaminated with various trace elements. The characterization of trace element speciation and mobility are critical information to improve environmental risk assessment. This study investigates the spatial and temporal variability of major and trace element release from a sedimentary layer in Django Reinhart stormwater infiltration basin (Chassieu, eastern suburbs of Lyon, France). Sampling was conducted for 3 zones and two dates. Chemical characterization was performed (X-Ray diffraction, ICP-AES). The samples were submitted to Acid Neutralization Capacity & Base Neutralization Capacity ANC-BNC tests, according to European standard 14429 (AFNOR, 2015). Solid matrices were mixed with acid or basic solutions and physicochemical parameters and major and trace element release (*i.e.* Al, Ca, Fe, P, S, Si, Cu, Zn and total carbon) were followed as a function of pH. The results show that the urban sediment has no significant spatial and temporal variability with regards to element release. This observation is all the more surprising that the samples were collected in three contrasting zones regarding stormwater supply and hydric conditions. Element release follows the same trends as a function of pH with a bell-shaped solubilization curve exhibiting the highest solubility at extreme pH values. However, the samples showed slight differences concerning the release of major elements. Such differences are related to slight differences in total mineral contents (organic matter, carbonates…) and chemical composition of the sediments. The results show that despite the varying environmental conditions, the sediment chemical properties can be considered as very stable and uniform over space, dependent mainly on the local geochemical context and watershed characteristics. This study highlights

the strength and affluence of the information obtained by ANC-BNC tests on the release of major and trace metal elements by urban sediments and brings relevant information regarding the management of these sediments.

Keywords

Component, Urban Sediment, Element Release, Acid and Basic Neutralization Capacity

1. Introduction

Settlement and infiltration basins were developed to deal with the crucial issue of stormwater management. These devices are used to recharge groundwater and reduce direct discharges in wastewater sewage systems. Infiltration basins concentrate rainwater collected over watersheds of several hectares in small areas [1]. This concentration of fluxes explains why suspended solids carried by stormwater accumulate at the soil surface and form a sedimentary layer with high trace metal and organic compound contents [2] [3]. There are many studies on the composition and characterization of sedimentary layers accumulated in stormwater infiltration basins. These studies constitute a database on sediments contamination that points at the high contents of trace element (e.g. up to 2400 ppm of zinc, 500 ppm of lead, 300 ppm of chromium and copper) [2] [4]-[10]. To assess the risk of contamination of the subsoil and groundwater, the mobility of elements trapped in these sediments must be investigated [11] [12].

Within the framework of the French observatory for urban hydrology—SOERE URBIS [10], different studies were dedicated to the geochemical characterization of stormwater sediments and their pollutant-carrier solid phases. A large panel of analytical techniques was employed to characterize the sediments geochemical characteristics at both bulk and micro scales using XRD and SEM analysis [7] [8] [13]. These analyses gave information on the main pollutants-bearing solid phases (mineral and organic) and showed that the main mineral phases are related to the local geochemical context of the basin and should remain constant over time. Few SEM observations of anthropogenic and non-crystallized particles underline the presence of slag mineral particles composed of various alloys made of cupro aluminium with Fe, Ni, Mn, Fe-Cr-Ni stainless steels or organic residues spread from tire abrasion, brake pads or road asphalt grains containing traces of Zn or Cu [13]. However, these measures and observations have often been conducted on samples taken at a single time and a single location in the infiltration system.

The solubility of trace metals depends on the mineral and organic phases they are bound to. Sequential extractions carried out on these different urban sediments [14] [15] showed that Cu was both under reducible and oxidable forms whereas Zn was both in exchangeable and reducible forms. In other studies, [16] showed that Zn and Cu were mainly associated to carbonate and organic matter

fractions, in particular for the samples collected in calcareous environments (e.g. Django Reinhardt infiltration basin, Chassieu, East of Lyon). These approaches did not investigate the links between metal trace solubility and the specific dissolution of mineral or organic phases without any simultaneous monitoring of major elements mobility, mineral dissolution and trace element release, rendering impossible the identification of the mechanisms responsible for trace element release [17] [18]. Moreover, these results were produced with sediments sampled at a single time and often at a single location with the aim to conclude for the whole infiltration systems. However, the dependency of results on space and time may be questioned when asserting general chemical properties of these urban sediments are targeted.

The dissolution reactions that are responsible for the alteration of mineral phases and subsequent release of trace metals are mainly controlled by pH. Acidity potential is one of the key factors for the dissolution of calcareous minerals and organic phases and thus for the release of major and trace elements [19] [20]. Similarly, alkalinity may alter organic matter and thus favour the release of associated major or trace metals. Acid Neutralization Capacity & Base Neutralization Capacity ANC-BNC titrations are a promising tool for the quantification of phase alteration and subsequent pollutants release triggered by a source of protons (acidic condition) or a source of alkalinity (basic condition). ANC-BNC titrations have already been used for the quantification of pollutant release as a function of pH for several solid materials like wastes or construction materials [21] [22] [23] [24]. However, applications to urban sediments remain scarce; despite the potential utility of such a tool for the management of urban sediments.

This study focuses on the characterization of solid phase alteration and associated major and trace element release for stormwater sediment accumulated at the surface of an infiltration basin (experimental pilot) monitored within the framework of the French survey on urban sediments [13]. For this purpose, we carried out ANC-BNC titrations with the following objectives: i) address the question of space and time stability of phase alteration and trace element release, in relation to the functioning of the infiltration basin and its evolution with time, ii) link the release of trace element with majors and phase alteration to pinpoint the bearing phases. More precisely, ANC-BNC titration measurements were carried out on samples collected in Django Reinhardt infiltration basin at several locations in summer 2013 and spring 2015. The locations were chosen to sample the sediment at several distances from the stormwater entry, and therefore different hydraulic conditions. The analysis of all these results will allow the comparison of the quality and robustness of two different sampling procedures: sampling one location once versus sampling several locations at several times.

2. Materials and Methods

2.1. Site Sampling

The samples were collected in the Django Reinhardt infiltration basin which is

located in Chassieu (East suburb of Lyon, France) and infiltrates the stormwater collected over an industrial catchment. The catchment and the infiltration basin have respective areas of 185 and 1.4 hectares [25]. An upstream settling basin allows for suspended solid sedimentation before routing the stormwater to the infiltration basin. The infiltration basin has been excavated in a heterogeneous glaciofluvial deposit [26] with a groundwater table located 13 meters underneath. A dredging of the upper layer in the basin was performed in 2007 after 10 years of operation [8]. Since then, a layer of several cms of suspended matter had settled at the surface [3], despite the upstream settling basin, and vegetation has grown [27]. Both basins were instrumented as part of sites monitored by the Field Observatory for Urban Water Management-*Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine*—OTHU (http://www.graie.org/othu/). This observatory is part of the French Observatory for urban hydrology and unifies 12 research laboratories from Lyon (France) with expertise in climatology, hydrology, fluid mechanics, geography, soil sciences, chemistry, biology, microbiology, and social sciences to investigate a wide range of phenomena associated with urban drainage [28].

Three zones, corresponding to distinct hydraulic conditions, were investigated (**Figure 1**). Zone 1, 25 cm thick, is located at the stormwater entry and is always ponded. This zone corresponds to first place for the deposition of sediments when stormwater enters the basin. Zone 2, 8 cm thick, is often ponded with water since it is more easily reached by stormwater entering the infiltration basin. Zone 3, 10 cm thick, is located at the upper part of the basin and is usually dry, but can be recovered suddenly by incoming stormwater. The zones are sorted by the distance to stormwater entry, from the most reachable (zone 1) to the least reachable (zone 3).

The first campaign of sample collection was conducted for three zones with different hydraulic conditions, in 2013. A second campaign was carried out in April 2015, in large zone around storm and urban water arrival. This area was

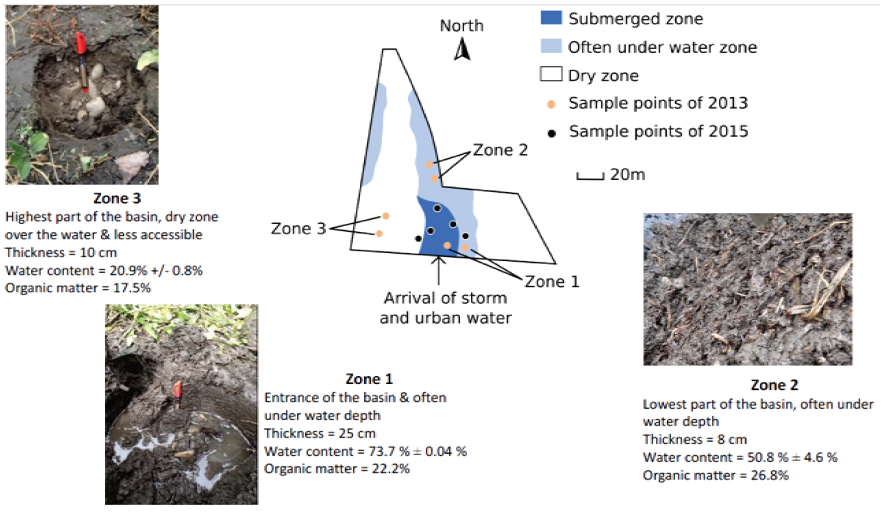


Figure 1. Areas sampled in 2013 (zones 1, 2 and 3) and 2015 (black points).

considered as the best representative of major and trace element release. For each sample, the whole thickness of the sedimentary layer was collected. The coarse material (stones, roots...) were manually removed. Once collected, the samples were homogenized in the laboratory, lyophilized and stored at 4˚C (*Labconco FreeZone Freeze Dry Systems* 4.5 *Plus*). Lyophilization aimed at ensuring the preservation of inorganic and organic phases. The samples were then submitted to ANC-BNC experiments. A semi-quantitative mineralogical characterization (X-Ray Diffraction) and elemental analysis (solid mineralization and determination of metal concentration by Induced Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry-ICP-AES) were performed on samples collected in 2013.

2.2. ANC-BNC Measurement and Related Analyses

ANC-BNC titration characterizes the physicochemical stability and buffering capacity to acid-base aggression [22]. It was performed according to EN 14429: 2015 norm [29] developed by the European Committee for Standardization (*Comité Européen de Normalisation*—CEN). This method consists in mixing the same solid material with water after the addition of different quantities of acid or base. For our experiment, dry sediments were crushed and 1-mm-sieved before introduction into batch reactors containing pure water and several amounts of HNO_3 or KOH (5 M) with a solid-liquid ratio of 10 g/L. Batch reactors were closed and agitated for 72 hours. At the end of experiments, the liquid samples were centrifugated for 20 minutes, and supernatants were filtered at 0.45 µm before measurement of physicochemical parameters (pH, conductivity, redox potential), major and trace element contents (ICP-AES: Al, Ca, Fe, P, S, Si, Cu, Zn), and dissolved organic carbon content (TOC meter: © Shimadzu, TOC model 5050A).

For all sediment samples, the number of batches was multiplied to depict ANC-BNC titration curves over a large range of pH. For the samples collected in 2013, 27 measures (including 7 triplicates) were performed for zone 3, 21 measures (including 7 triplicates) for zone 2 and, finally, 22 measures (including 5 triplicates) for zone 1. For the samples collected in 2015, 64 measurements were carried out without any replicate, given the good reproducibility of experiments. To characterize pH buffering capacity, pH was plotted against the amount of acid or base introduced (eq_H^+). Note that Eq_H^+ corresponds to the quantity of protons H^+ for ANC and the quantity of OH^- multiplied by −1 for BNC. Conductivity and redox potential were plotted against pH. Major and trace element release was characterized by plotting concentrations against pH instead of Eq_H^+, as suggested by [20].

3. Results

3.1. Geochemical Characteristics of the Sediment

The three samples collected in 2013 have similar element contents (**Table 1**).

Element contents are quite typical of alumino-silicates with high contents of Si, Al and also Fe. The high content of calcium is consistent with the high calcite contents (Table 2) and probably results from the geological backgrounds [30]. The significant amounts of phosphorus and sulfur (Table 1) may result from biological and geochemical processes, with a potential anthropic or even natural origin. Regarding trace elements, the high contents of Zn and Cu point at the contribution of anthropic activity and traffic [13].

The different samples of sediment exhibit also similar pattern regarding DRX measures. The mineral phases identified in the sediment layer are sorted as follow, by decreasing order: quartz, calcite, illite, albite, hornblende, chamosite, orthoclase, labradorite, pyrite, and rutile (Table 1). This mineral composition is consistent with the element contents. Optical and Scanning Electron Microscopic observations were performed to describe mineral and trace element-bearing phases. SEM analyses pointed at the occurrence of pyrite minerals with sizes in the order of dozens of micrometres (Figure 2). This mineral is part of the key factors for understanding buffer capacity, major and trace element release [17], and thus must be considered for ANC-BNC experiments.

Our findings are consistent with previous studies from French Observatory

Table 1. Major and trace element contents in the sediment collected in 2013.

	Si (g/kg)	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Fe (g/kg)	P (g/kg)	S (g/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)
Zone 1	201.4	21.2	54.3	16.5	1.2	7.9	2635.8	284.7
Zone 2	209/5	25.9	19.6	19.5	1.2	9.0	2413.3	298.0
Zone 3	239.7	16.1	62.1	14.3	0.6	6.4	1555.5	225.8
Mean	216.9	21.1	45.3	16.8	1,0	7.8	2201.5	269.5
Std	20.2	04.9	22.6	2.6	0.35	1.3	570.4	38.43

Table 2. Mineral phases characterization and contents (% of dry mass).

Mineral Phase	Formula	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Mean	Std
Albite	$NaAlSi_3O_8$	5.89	6.35	6.2	6.15	0.23
Calcite	$CaCO_3$	12.4	4.55	14.05	10.33	5.08
Chamosite	$Fe_2Al_2SiO_5(OH)_4$	9	11	4.81	8.27	3.16
Hornblende	$(Ca,Na,K)_2(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)^5[Si_6(Al,Si)_2O_{22}](OH,F)_2$	1.11	0.7	5	2.27	2.37
Illite	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{1.8}Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$	14	22	10	15.33	6.11
Labradorite	$NaAlSi_3O_8$ et $CaAl_2Si_2O_8$	0.85	0.22	1.28	0.78	0.53
Magnétite	Fe_3O_4	0.12	0.1	-	0.11	0.01
Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	4.3	-	3.35	3.83	0.67
Pyrite	FeS_2	-	-	0.37	0.37	-
Quartz	SiO_2	21.3	22.4	32	25.23	5.89
Rutile	TiO_2	0.4	0.45	0.35	0.40	0.05

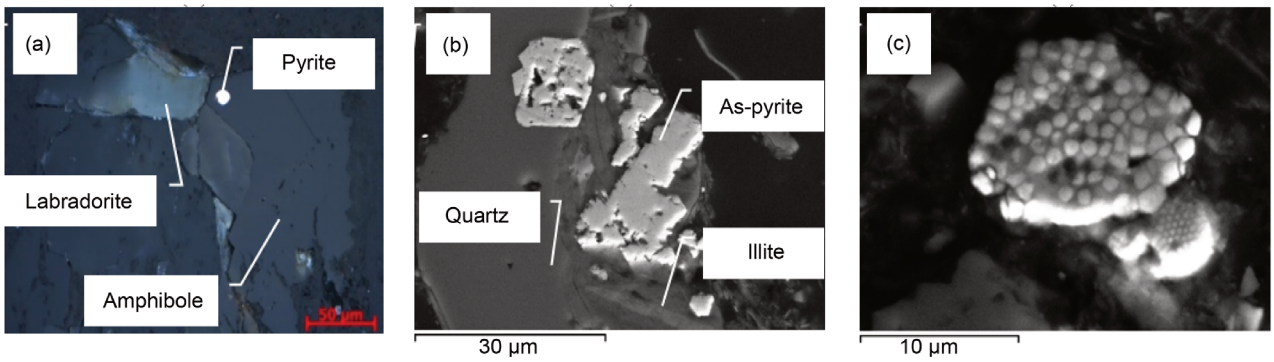


Figure 2. Reflectance microscopy image (a) and backscattered electron SEM microscopy images (b) and (c) showing minerals with arseniferous pyrite in zone 3 (b); and framboid pyrite zone 2 (c).

for urban hydrology-SOERE URBIS [14] [15]. Saulais *et al.* [31] studied the distribution of trace elements (e.g; Cd, Cu and Zn) between exchangeable, carbonate and organic matter fractions using selective sequential extraction techniques. Their findings show that Zn is mainly associated to carbonate and organic matter fractions. Cd and Cu vary with time and space and are bound to carbonate and organic matter fractions. For Cu, the organic fraction constitutes more than 50% of the total content.

3.2. Spatial Variability for Chemical Parameters and Major Release

pH buffering capacity, conductivity (in log scale) and redox potential variations with pH are illustrated in **Figure 3** for the three samples collected in 2013. The variation of these parameters with pH exhibits similar trends for the three samples. The buffer capacities at pH 6 are of the same order for all these samples (**Figure 3**, pH). The buffering impact is stronger for zones 1 and 3 than zone 2. Indeed, for zones 1 and 3, the pH drop is more regular. For all samples, the conductivity is very high for extreme pH values. The conductivity reaches its minimum value around pH = 7, *i.e.* for the case of no addition of acid or base (**Figure 3**, Conductivity). The redox potential regularly decreases with increasing pH (base addition), with an amplification and a scattering of values around pH = 7 (**Figure 3**, Redox potential).

The different solutes concentrations versus pH are illustrated in **Figure 5**. The release of aluminium (Al), iron (Fe), copper (Cu) and zinc (Zn) follows a bell-shaped curve (**Figure 5**). Their solubility is lower between pH = 6 and 8. It increases around pH = 10 before following a lower slope between pH = 10 and pH = 14. Overall, the solubilized concentrations are lower in basic conditions in comparison with acidic conditions. The solubility of phosphorus (P), sulfur (S), silicon (Si) and organic carbon (Organic Carbon) is much less contrasted as a function of pH (**Figure 5**). Finally, the calcium (Ca) solubility raises for pH < 6 and reaches a maximum value in acidic conditions. Above pH = 6, calcium concentration remains stable between 50 and 100 mg/L.

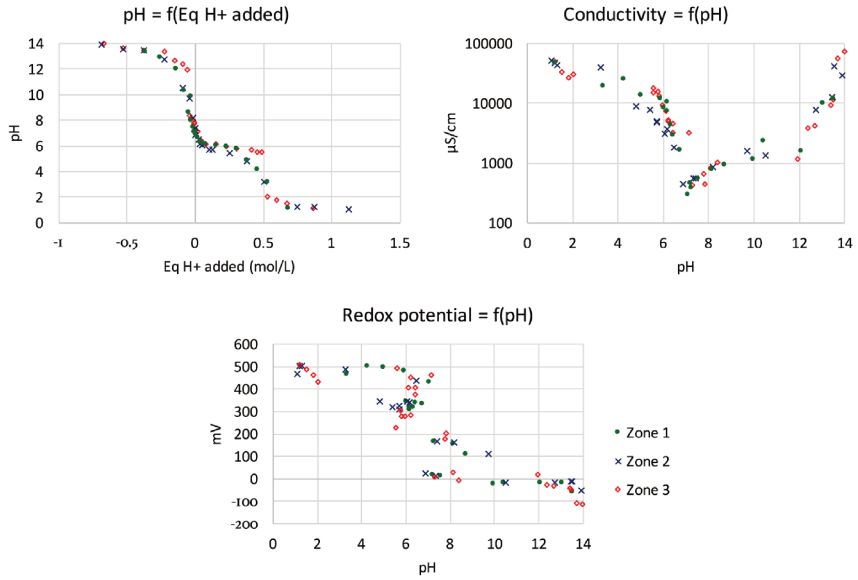


Figure 3. ANC-BNC measurements including pH, conductivity and redox potential for the three zones in 2013.

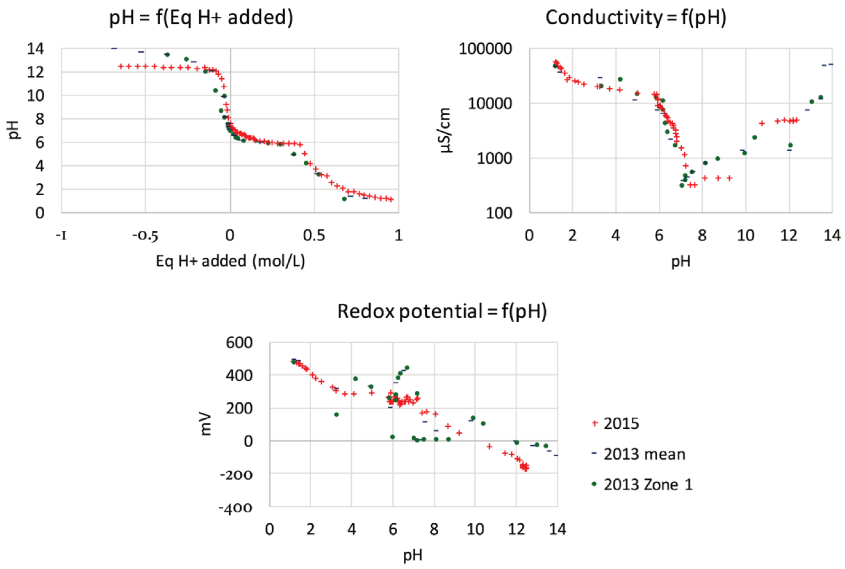


Figure 4. ANC-BNC measurements including pH, conductivity and redox potential for 2013 (zone 1 and zone-averaged sample) and 2015 (zone 1).

3.3. Temporal Variability for Chemical Parameters and Major Release

Figure 4 compares the ANC-BNC results for the sample collected in 2015 (zone 1) with those collected in 2013 (zone 1 and zone-averaged data). The pH curves are very close, indicating no significant change with time (**Figure 4**, pH). In all cases, the buffering capacity remains located at pH = 6 and decreases with an addition of 0.4 M of acid. The acidic asymptote (pH = 1) is the same for both years. The basic asymptote is positioned at a higher pH for 2013 with pH values

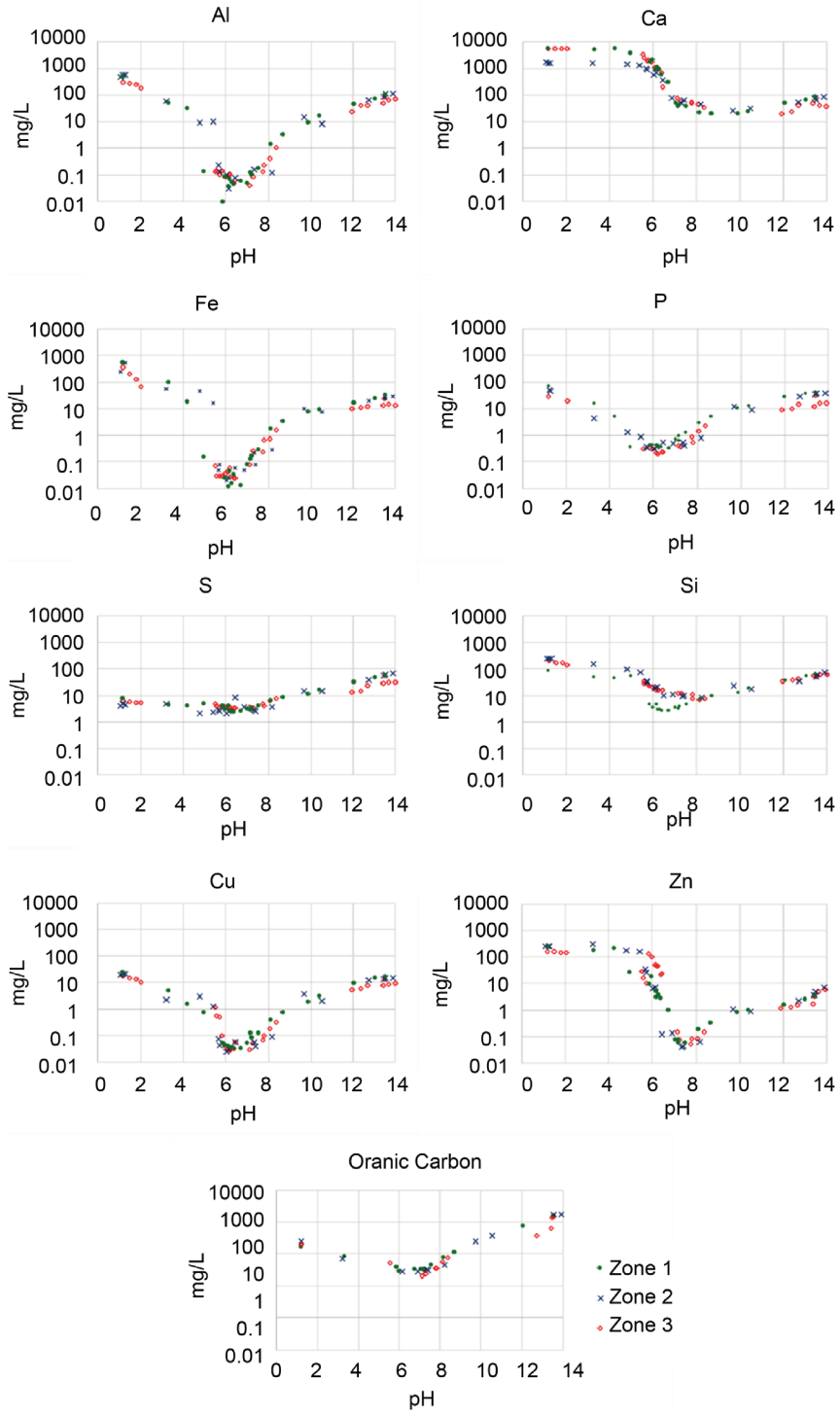


Figure 5. Major, trace and solubilized organic carbon release as a function of pH for the three zones collected in 2013.

of >13.5 versus 12.5 for 2015. Regarding conductivity, the curves are also very similar, except the portion between pH = 8 and pH = 9 and a point at pH = 12 (**Figure 4**, Conductivity). Redox potential curves are similar at extreme pH values and around the neutral pH (between pH = 4 and pH = 9), with some discre-

pancies for the other parts of the curves (Figure 4, Redox potential). It can be noted that some parts of the curves exhibit a significant scattering of the data, especially for the sample collected in 2015.

The solubility of major and trace elements is depicted in Figure 6 with the

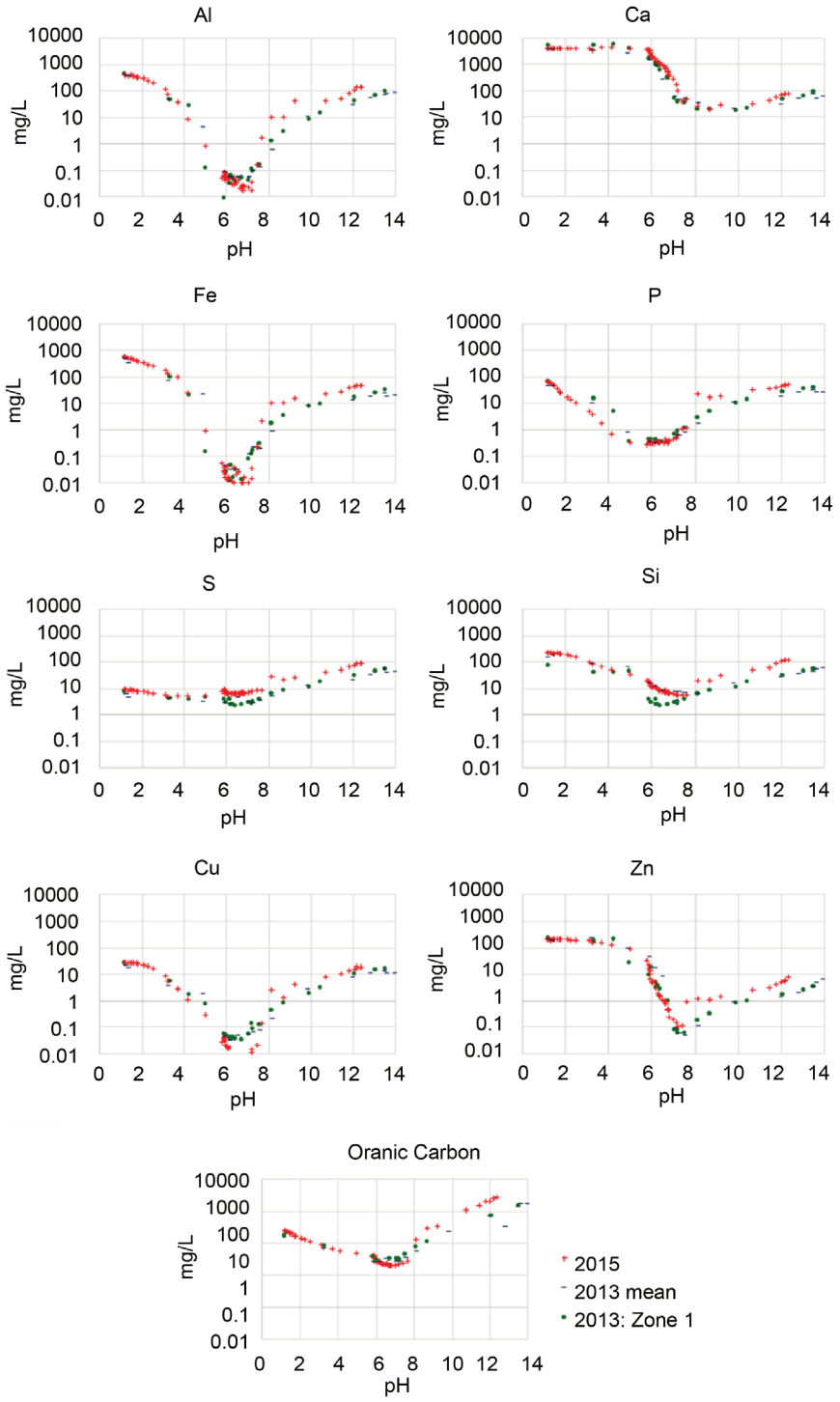


Figure 6. Major, trace and solubilized organic carbon release as a function of pH for (zone 1 and zone-averaged sample) and 2015 (zone 1).

samples collected in 2013 (zone 1 and zone-averaged data) and 2015 (zone 1). Trends are very similar between 2013 and 2015 with in all cases, a bell-shaped curve for aluminum (Al), iron (Fe), copper (Cu) and zinc (Zn), (ii) a more stable solubility for phosphorus (P), sulfur (S), silicon (Si) and organic carbon, and (iii) the particular S-shaped curve for calcium (Ca). However, the release in the basic range was slightly higher in 2015, excepted calcium with the similar release over the whole range of pH. These data demonstrate that the date of sampling does not significantly affect the major and trace element release.

3.4. Maximum Release of Major and Trace Elements under Extreme Conditions

In addition to the previous data, the elementary release was computed in percentage for three specific cases: contact with pure water, extreme acidic and basic conditions (Table 3). Overall, for all elements except sulfur and silicon, the most important release is effective under acidic conditions (e.g. calcium with more than 43% released). Solubility is very low for neutral pH after addition of only pure water (less than 1% solubilized for most elements), whereas basic conditions also favor element solubilization, but to a lesser extent in comparison to extreme acidic conditions.

Under neutral pH conditions (contact with pure water), the calcium is the most mobile element (0.14%), while aluminum and iron are the less mobile (0.0005%). Under these pH conditions, trace elements (copper and zinc) are rather insoluble. However, under extremely acidic conditions, calcium and trace elements are proportionally the most mobile: with a release > 30% of the total content. Aluminum, iron, and phosphorus are leached in smaller proportions (6%, 9% and 13%). Sulfur and silicon have the lowest mobility (0.5%). Finally, in basic extreme conditions, elements are moderately mobile (less than 1%), excepted phosphorus (3%) and copper (5%) attesting their amphoteric behavior.

Table 3. Mean proportion (% of total content) of the maximum major and trace element release in the different extreme environment for sediments collected in the three zones in 2013.

	Water	Acidic conditions	Basic conditions
Al	0.0003	6.23	0.47
Ca	0.14	43.06	0.16
Cu	0.02	38.12	4.93
Fe	0.0008	9.07	0.15
P	0.053	12.73	3.23
S	0.046	0.35	0.70
Si	0.005	0.38	0.09
Zn	0.004	30.74	0.25

4. Discussion

4.1. Spatial Homogeneity of Major and Trace Element Solubilization

The spatial variability, as revealed by the comparison between the samples collected in 2013, are successively discussed regarding buffer capacity and major element and trace element release. For all samples, the buffer capacity has a clear effect on pH (**Figure 3**, pH). The addition of acid does not change the value of redox potential, as far as pH remains above 4 (**Figure 3**, Redox potential), revealing the strong buffer capacity of samples. Below 4, the increase in redox potential results probably from the addition of the nitric acid. Regarding pH as a function of added amount of H^+, the same buffer capacity occurs. The addition of acid results in a stabilization of pH at a value of pH = 6, sharpening a plateau on curve pH = f(eq_H^+). The length of the plateau can be related to sediment buffer capacity, namely the amount of equivalent H^+ needed to counteract buffer capacity. This last is supposed to result from the high amounts of carbonates [13]. Consequently, the length of the plateau can be regarded as a good indicator of the amount of calcite for all samples. The high contents of calcite in the studied sediments results from the local geological context and the contribution of activities and buildings of the industrial catchment [16].

Despite similar patterns, there remain some discrepancies between the different samples. As indicated above, the lengths of the plateaus for the curve pH = f(eq_H^+) quantifies buffer capacities. Sorting samples by decreasing buffer capacities leads to zone 3 > zone 1 > zone 2. Such order can be linked to the calcite content (**Table 2**). The difference of calcite content between samples may result from different deposition patterns or weathering conditions after deposition in relation with contrasting hydric conditions (some locations being more often ponded with water than others). The three samples are located at different zones corresponding to contrasting deposition mechanisms and evolution of sediment. Zone 2, that has the lowest calcite content, is the furthest point from the water entry in the basin. So, mineral particles could have settled earlier or been dissolved partly before reaching this zone. Moreover, this zone is the most organic one, suggesting a decrease of the mineral fraction in this area.

As for buffer capacity, the samples collected in 2013 exhibit similar trends for major elements release. Conductivity gives an insight on the bulk release of charged species. The evolution of conductivity is closely linked to element solubility. The highest values of element solubility are obtained for the conditions that favor the most element release, *i.e.* extreme pH values, and, in particular, the most acidic conditions (**Table 3**). The three samples are similar regarding not only conductivity but also element release. The elements can be sorted on the basis of their solubility curves as follows (**Figure 5** and **Table 3**): i) very mobile elements with a strong release when adding acid (e.g. Ca, Cu, and Zn), ii) elements with intermediate solubility (e.g. Al, Fe and P) and iii) elements that are not soluble and sensitive to pH conditions (S and Si). The strong mobility of

calcium is related to the dissolution of calcite. The addition of acid allows a complete dissolution of calcite with the release of 100% of the initial calcium content. Note that Cu release under extreme basic conditions moves apart from Zn release (**Figure 5**, Cu) versus (**Figure 5**, Zn), and **Table 3**), indicating probably a different speciation in the solid phase. Conversely, Si solubility remains normally very low like sulfur suggesting that these elements belong to phases that do not dissolve at all, probably silicate phases. The experimental results reveal the same pattern regardless the zone of sampling zone. However, some slight discrepancies remain. Solubility, overall, seems a little larger for the zone 3 when acid is added (**Figure 5**). This fact may result from its particular composition with higher amounts of hornblende and labradorite (**Table 2**). The higher solubility in terms of calcium and the stronger decrease observed between pH = 6 and pH = 2 (**Figure 3**) may result from a higher calcite content (**Table 2**).

4.2. Temporal Variability on Leaching Elements

The temporal stability is underlined by the similarity of the experimental results between the sediment sampled in 2015 and those sampled in 2013 (**Figure 4** and **Figure 6**). Again, slight discrepancies remain between the samples. The asymptote in the basic range cannot reach a pH higher than 12.5 in 2015 whereas the asymptote obtained for 2013 is positioned at a pH higher than 13.5 (**Figure 4**, pH). It can be noted that the conductivity curves fit perfectly (**Figure 4**, Conductivity). The reasons for the slight discrepancies were not clearly identified but may be the consequence of differences in mineral composition or the disappearance of some phases due to weathering during the 2 years that passed between 2013 and 2015. To understand these slight differences, it would be interesting to use geochemical modeling to get insight on mineral phase dissolution and related effects on pH.

Despite the slight discrepancies discussed above, the experimental results show that all the samples collected in Django Reinhardt infiltration basins show similar reactivity. Spatial and temporal variability consequently do not play a significant role regarding element release. Spatial and temporal stability may appear surprising since the different zones of the infiltration basin may undergo different hydric conditions (water ponding versus drying/wetting cycles), which should impact weathering processes. Also, the quality of entering water may change with time depending on human activities and rainfall events. However, a drastic change in industrial activity is not expected in the catchment related to Django Reinhardt infiltration basin. At last, vegetation that colonizes the infiltration basin may play a significant role in the sediment geochemical characteristics. Despite all these sources of spatial and temporal variability, the results presented here tend to demonstrate that particles eroded from the urban watershed and entering the basin have already evolve chemically before settling and consequently present very stable mineral phases like insoluble natural minerals or non-soluble anthropic particles (mineral alloys for examples). Previous au-

thors already made this conclusion after having identified several stable mineral phases in sediments from other stormwater infiltration basins [14].

4.3. Correlations between Major and Trace Element Leaching and Organic Matter

The study of the concomitant release of elements gives further insight on the potential phases constituting the studied solid samples. **Figure 7** presents the linear regressions between trace elements, majors and organic matter concentrations obtained for all the samples. For some major elements, there are combinations but without any clear linearity: Cu = f(Zn, Ca, and P), Zn = f(Al, Ca and Si), Al = f(Ca and P), Ca = f(Fe, P and Si) and P = f(Si).

We also note a simple linear relation between sulfur and organic carbon contents. It reveals a close link between sulfur release and solubilization of organic matter, whatever the pH. Moreover, these graphics show that the leaching of Al, Fe, and Si are closely linked by simple linear combinations, suggesting a concomitant elution of these elements. Such pattern indicates the presence of one main phase containing aluminum, iron, and silicon, probably pointing at aluminosilicate. Given the composition of the studied matrices (**Table 2**), this phase is expected to be chamosite or/and hornblende.

For some couples of elements, a particular linear relation with two different slopes was observed. The two slopes were obtained by adding either the acid or the base and corresponding to acidic and basic conditions, respectively. Sulfur is an excellent example of such pattern regarding its relationship with all the other

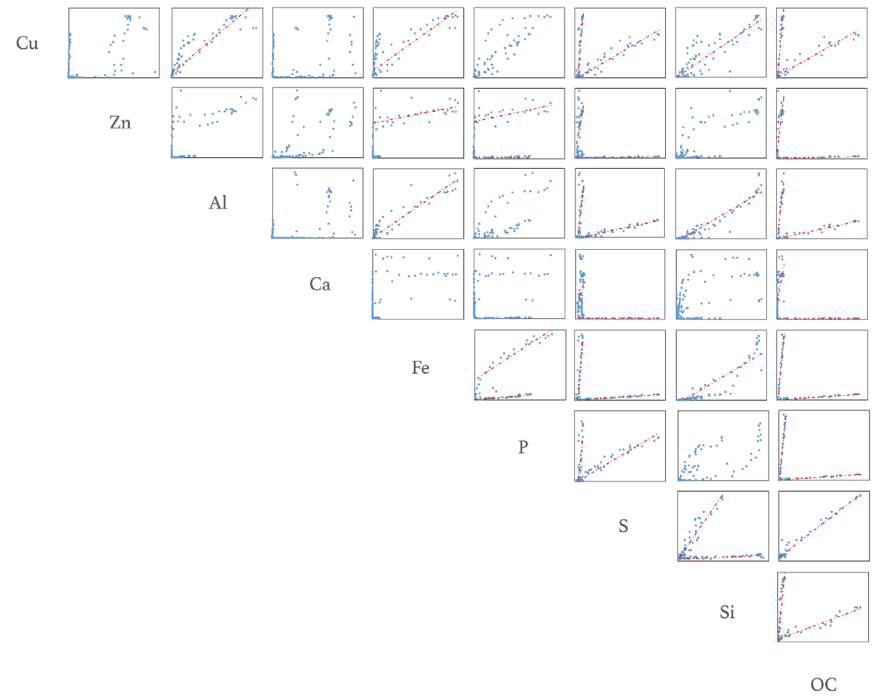


Figure 7. Plots of co-release (concentrations in M) for major and trace elements, and organic matter.

elements (excepted organic matter). Such pattern may point at the dissolution of two different mineral phases depending on the pH range: one phase in the acidic range and another in the basic area. It can be noted that all element concentrations can be linked to organic matter with two different slopes. This is also the case for organic matter with all elements (excepting sulfur). Besides, calcium release seems independent of the other elements. Aluminum, iron and silicon coeluate quite often with high correlations between their concentrations. Organic matter appears to play a major role since the release of organic carbon is strongly correlated to the release of many elements.

4.4. Trace Element Leaching: Cu and Zn

Overall, trace elements are of interest due to their potential toxicity as well as their permanence in the environment. In this study, the concentrations Cu and Zn exceeded the probable effect concentrations related to eco-toxicological effects (PEC; Zn = 459 ppm, Cu = 149 ppm) [32]. Copper and zinc are not very mobile in the pH range of "natural" water (0.02% and 0.004% respectively). However, they are more soluble in extreme pH (38.12% and 30.74% respectively in acidic area).

As regards to the leaching of copper in the studied sediments, **Table 4** emphasizes a copper mobility associated linearly with aluminum, iron, and silicon. Thus, copper is mainly released by the dissolution of aluminosilicate (chamosite). There is also a double linear association between copper and sulfur, on the one hand, and organic carbon, on the other hand. This result highlights the strong interactions that are widely described between copper and OM in soils and sediments [13]. Different sequential extraction studies have demonstrated the presence of copper mainly in the following compartments: residual fraction > bound to Fe-Mn oxides > bound to organic matter > bound to carbonates [14] [33] [34] [35]. In those studies, there are few amounts of leached copper. These results are consistent with our results and show that copper is associated with very stable mineral phases as well as organic matter.

Zinc exhibits double linear associations with sulfur, phosphorus and organic carbon (revealing links with organic matter). There is also a simple linear combination with iron. The literature shows that zinc is predominately bound to the following compartments: residual fraction > Fe-Mn oxides > carbonates > organic material > cationic exchange sites [36]. These results are also consistent with the correlations identified by the ANC-BNC titration and highlight the links between zinc and iron oxides and organic matter. The difference in mobility of Zn and Cu under basic conditions can be directly related to the combination of a fraction of copper with humic acid or phases that are soluble in acid conditions in opposite to fulvic acids.

5. Conclusions

This study highlights the value of the information obtained with the Acid Neutralization Capacity-Basic Neutralization Capacity titration on geochemical

Table 4. linear relations between element concentrations.

[X]	[Y]	Eq.	R^2	[X]	[Y]	Eq.	R^2
Al	Cu	Cu = 0.0549*Al + 1.9577	0.82898	S	Ca	Ca = 264.94*S + 758.26	0.12111
Fe	Cu	Cu = 0.0462*Fe + 3.0162	0.698			Ca = 0.02045*S + 49.986	0.02045
S	Cu	Cu = 4.2905*S – 12.919	0.77497	OC	Ca	Ca = 13.537*OC + 1381.2	0.4228
		Cu = 0.2294*S – 0.90891	0.90891			Ca = 0.0111*OC + 44.431	0.21275
Si	Cu	Cu = 0.1066*Si + 0.027	0.78778	P	Fe	Fe = 6.3611*P + 171.12	0.91148
OC	Cu	Cu = 0.1442*OC – 5.1323	0.90036			Fe = 0.8512*P + 2.4893	0.45821
		Cu = 0.0074*OC + 0.4398	0.92889	S	Fe	Fe = 80.093*S - 237.37	0.75327
Fe	Zn	Zn = 0.129*Fe + 149.55	0.31691			Fe = 0.5181*S – 2.0896	0.92043
P	Zn	Zn = 1.0107*P + 158.53	0.26824	Si	Fe	Fe = 1.8597*Si – 38.059	0.83426
		Zn = –0.0933*P + 6.7189	0.0174	OC	Fe	Fe = 2745*OC – 85.12	0.92721
S	Zn	Zn = 22.173*S + 15.764	0.30233			Fe = 0.0177*OC – 0.4232	0.96422
		Zn = 0.0294*S + 2.5157	0.02015	S	P	P = 8.4482*S – 30.666	0.61097
OC	Zn	Zn = 1.0461*OC + 7.1905	0.6909			P = 0.61406*S – 2.0713	0.95697
		Zn = 0.0024*OC + 0.2356	0.92385	OC	P	P = 2.745*OC – 85.12	0.92721
Fe	Al	Al = 0.8816*Fe + 14.681	0.9134			P = 0.0177*OC + 0.4232	0.96422
S	Al	Al = 67.025*S – 176.73	0.62745	Si	S	S = 0.7569*Si + 1.436	0.9087
		Al = 1.6833 *S – 9.3543	0.94019			S = 0.018*Si + 3.3439	0.63136
Si	Al	Al = 1.8145*Si – 28.783	0.91528	OC	S	S = 0.0336*OC + 4.9172	0.97149
OC	Al	Al = 2.3828*OC – 77.527	0.85532	OC	Si	Si = 1.1901*OC – 20.957	0.926
		Al = 0.0564*OC – 0.6527	0.96056			Si = 0.0403*OC + 9.7834	0.91269

properties of urban sediments. Indeed, this study shows that similar results were obtained for different ANC-BNC tests performed on various sediment samples collected at different periods and different places of the same infiltration basin. These results suggest that the sampling of sediments at one single place and date is enough to get a proper insight on major and trace metal release. Obviously, this study shows the uniformity of the geochemical properties of the sediment despite varying operation conditions of infiltration basins. Besides, the particles produced are very stable and specific of urban signature. Such pattern facilitates the generalization of measured properties of ANC-BNC tests. Such result is of importance regarding the management of these sediments in infiltration basins or after dredging. This result highlights the importance of controlling sources of urban particles constituting the deposited sediments.

As the properties of urban sediments appear very stable, it is possible and appropriate to develop geochemical models in association with ANC-BNC titrations. This would provide a model of sediment leaching properties and allow the calculation of solubility and speciation of elements in various geochemical situations. Overall, modeling can be developed and used to provide useful information for environmental assessments of various scenarios in the framework of ur-

ban sediments management and in stormwater infiltration management, which is the topic of ongoing research.

Acknowledgements

The authors would like to thank Nathalie Dumont and David Lebouil (DEEP) and Myriam Hammada (LEHNA) for technical assistance and analytical analyses. The authors are grateful to the Research and Service Unit in Mineral Technology (Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale (URSTM)), the University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue (UQAT) for the experimental support. The authors are grateful to the field observatory for urban water management (OTHU) and CNRS EC2CO for their logistic and financial support. Sarah Hammecker, a certified French-to-English translator, was responsible for proofreading this text

References

[1] Mikkelsen, P.S., Hafliger, M., Ochs, M., Jacobsen, P., Tjell, J.C. and Boller, M. (1997) Pollution of Soil and Groundwater from Infiltration of Highly Contaminated Stormwater—A Case Study. *Water Science and Technology*, **36**, 325-330.

[2] Winiarski, T., Bedell, J.-P., Delolme, C. and Perrodin, Y. (2006) The Impact of Stormwater on a Soil Profile in an Infiltration Basin. *Hydrogeology Journal*, **14**, 1244-1251. https://doi.org/10.1007/s10040-006-0073-9

[3] Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R., Goutaland, D., Letellier, L., Gaudet, J., Winiarski, T., *et al.* (2010) Effect of the Settlement of Sediments on Water Infiltration in Two Urban Infiltration Basins. *Geoderma*, **156**, 316-325. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.031

[4] Pettersson, T.J.R., German, J. and Svensson, G. (1999) Pollutant Removal Efficiency in Two Stormwater Ponds in Sweden. *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola*, **1542**, 866-873.

[5] Bäckström, M. (2002) Sediment Transport in Grassed Swales during Simulated Runoff Events. *Water Science and Technology*, **45**, 41-49.

[6] Färm, C. (2002) Evaluation of the Accumulation of Sediment and Heavy Metals in a Storm-Water Detention Pond. *Water Science and Technology*, **45**, 105-112.

[7] Durand, C. (2003) Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial: origine et devenir des métaux traces et des pollutants organiques, Poitiers, 2003.

[8] Badin, A.-L., Bedell, J.-P. and Delolme, C. (2009) Effect of Water Content on Aggregation and Contaminant Leaching: The Study of an Urban Technosol. *Journal of Soils and Sediments*, **9**, 653-663. https://doi.org/10.1007/s11368-009-0128-3

[9] Larmet, H. (2007) Mobilisation et transfert de Zn, Cd, cu et des colloïdes bactériensdans les basins d'infiltration d'eaux pluviales: influence des conditions hydrodynamiques, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.

[10] El-Mufleh, A., Béchet, B., Ruban, V., Legret, M., Clozel, B., Barraud, S., *et al.* (2014) Review on Physical and Chemical Characterizations of Contaminated Sediments from Urban Stormwater Infiltration Basins within the Framework of the French Observatory for Urban Hydrology (SOERE URBIS). *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 5329-5346. https://doi.org/10.1007/s11356-013-2490-3

[11] Gao, L., Chen, J., Tang, C., Ke, Z., Wang, J., Shimizu, Y., *et al.* (2015) Distribution, Migration and Potential Risk of Heavy Metals in the Shima River Catchment Area, South China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **17**, 1769-1782. https://doi.org/10.1039/C5EM00156K

[12] Izquierdo, M., Tye, A.M. and Chenery, S.R. (2013) Lability, Solubility and Speciation of Cd, Pb and Zn in Alluvial Soils of the River Trent Catchment UK. *Environmental Science: Processes & Impacts*, **15**, 1844-1858. https://doi.org/10.1039/c3em00370a

[13] El-Mufleh, A., Béchet, B., Ruban, V., Legret, M., Clozel, B., Barraud, S., *et al.* (2014) Review on Physical and Chemical Characterizations of Contaminated Sediments from Urban Stormwater Infiltration Basins within the Framework of the French Observatory for Urban Hydrology (SOERE URBIS). *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 5329-5346. https://doi.org/10.1007/s11356-013-2490-3

[14] Clozel, B., Ruban, V., Durand, C., and Conil, P. (2006) Origin and Mobility of Heavy Metals in Contaminated Sediments from Retention and Infiltration Ponds. *Applied Geochemistry*, **21**, 18. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.06.017

[15] Durin, B. (2006) Transfert et transport colloïdal de polluantsmétalliques—Applications en assainissement routier, 2006.

[16] Saulais, M. (2011) Colonisation végétale des basins d'infiltration et de retention : Caractérisation de la flore et évolution des caractéristiques physico-chimiques de l'horizon de surface végétalisé, INSA de Lyon, 2011.

[17] Claff, S.R., Sullivan, L.A., Burton, E.D. and Bush, R.T. (2010) A Sequential Extraction Procedure for Acid Sulfate Soils: Partitioning of Iron. *Geoderma*, **155**, 224-230. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.002

[18] Golterman, H., Paing, J., Serrano, L. and Gomez, E. (1997) Presence of and Phosphate Release from Polyphosphates or Phytate Phosphate in Lake Sediments. *Hydrobiologia*, **364**, 99-104. https://doi.org/10.1023/A:1003212908511

[19] Chuan, M., Shu, G. and Liu, J. (1996) Solubility of Heavy Metals in a Contaminated Soil: Effects of Redox Potential and pH. *Water, Air, & Soil Pollution*, **90**, 543-556. https://doi.org/10.1007/BF00282668

[20] Blanchard, C., Moszkowicz, P. and Sanchez, F. (2000) Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluantsin organiques dans les sols pollutes : Approche méthodologique. *Déchets Sciences & Techniques*, **20**, 33-40.

[21] Peyronnard, O., Blanc, D., Benzaazoua, M. and Moszkowicz, P. (2009) Study of Mineralogy and Leaching Behavior of Stabilizaed/Solidified Sludge using Differential Acid Neutraization Analysis Part II : Use of Numerical Simulation as an Aid Tool for Cementitious Hydrates Identification. *Cement and Concrete Research*, **39**, 9. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.03.016

[22] Glass, G.K. and Buenfeld, N.R. (1999) Differential Acid Neutralisation Analysis. *Cement and Concrete Research*, **29**, 1681-1684. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00127-1

[23] Chatain, V., Blanc, D., Borschnek, D. and Delolme, C. (2013). Determining the Experimental Leachability of Copper, Lead, and Zinc in a Harbor Sediment and Modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 66-74.

[24] Bisone, S., Gautier, M., Chatain, V. and Blanc, D. (2017) Spatial Distribution and Leaching Behavior of Pollutants from Phosphogypsum Stocked in a Gypstack. *Geochemical Characterization and Modeling*, **193**, 567-575.

[25] Winiarski, T., Lassabatere, L., Angulo-Jaramillo, R. and Goutaland D. (2013) Characterization of the Heterogeneous Flow and Pollutant Transfer in the Unsaturated

Zone in the Fluvio-Glacial Deposit. *Procedia Environmental Sciences*, **19**, 955-964.

[26] Goutaland, D., Winiarski, T., Lassabatere, L., Dubé, J.S. and Angulo-Jaramillo, R. (2013) Sedimentary and Hydraulic Characterization of a Heterogeneous Glaciofluvial Deposit: Application to the Modeling of Unsaturated Flow. *Engineering Geology*, **166**, 127-139. https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.09.006

[27] Gonzalez-Merchan, C., Barraud, S. and Bedell, J.-P. (2014) Influence of Spontaneous Vegetation in Stormwater Infiltration System Clogging. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 5419-5426. https://doi.org/10.1007/s11356-013-2398-y

[28] Barraud, S. (2000) L'observatoire de terrain en hydrologie urbaine (OTHU) : Le cas de l'observation de l'infiltration des eaux de ruissellement. In: *Infiltration Eaux Pluviales Journ*, Tech.

[29] AFNOR (2015) NF EN 14429 Caractérisation des déchets Essais de comportement à la lixiviation-Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base.

[30] Goutaland, D., Winiarski, T., Dubé, J.-S., Bièvre, G., Buoncristiani, J.-F., Chouteau, M., *et al.* (2008) Hydrostratigraphic Characterization of Glaciofluvial Deposits Underlying an Infiltration Basin using Ground Penetrating Radar. *Vadose Zone Journal*, **7**, 194-207. https://doi.org/10.2136/vzj2007.0003

[31] Saulais, M., Bedell, J.-P. and Delolme, C. (2011) Cd, Cu and Zn Mobility in Contaminated Sediments from an Infiltration Basin Colonized by Wild Plants: The Case of Phalarisarundinacea and Typhalatifolia. *Water Science and Technology*, **64**, 255-262. https://doi.org/10.2166/wst.2011.161

[32] MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G. and Berger, T. (2000) Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **39**, 20-31. https://doi.org/10.1007/s002440010075

[33] Morera, M., Echeverrıa, J., Mazkiaran, C. and Garrido, J. (2001) Isotherms and Sequential Extraction Procedures for Evaluating Sorption and Distribution of Heavy Metals in Soils. *Environmental Pollution*, **113**, 135-144. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00169-X

[34] Isaure, M.-P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G., Tiffreau, C., Trocellier, P., *et al.* (2002) Quantitative Zn Speciation in a Contaminated Dredged Sediment by μ-PIXE, μ-SXRF, EXAFS Spectroscopy and Principal Component Analysis. *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, **66**, 1549-1567. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00875-4

[35] Chaminda, G.T., Nakajima, F., Furumai, H., Kasuga, I. and Kurisu, F. (2010) Comparison of Metal (Zn and Cu) Complexation Characteristics of DOM in Urban Runoff, Domestic Wastewater and Secondary Effluent. *Water Science and Technology*, **62**, 2044-2050. https://doi.org/10.2166/wst.2010.517

[36] Zuo, X., Fu, D. and Li, H. (2012) Speciation Distribution and Mass Balance of Copper and Zinc in Urban Rain, Sediments, and Road Runoff. *Environmental Science and Pollution Research*, **19**, 4042-4048. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0907-z

Chapitre 2

Spéciation des éléments mobilisés des sédiments urbains Django Reinhardt - Article n° 2

Ce second article a été réalisé dans la continuité du premier. À partir des résultats expérimentaux de l'échantillonnage de 2015, une modélisation géochimique à été effectuée afin de déterminer la spéciation des éléments majeurs et de quatre éléments traces métalliques : Chrome, Cuivre, Zinc et Plomb. Cet article a été écrit, relu et corrigé par tous les co-auteurs et la soumission est prévue dans *Science of the Total Environment*.

Cet article reprend les données expérimentales réalisées sur la deuxième session de mesures présentées précédemment des sédiments urbains du bassin d'infiltration de Django Reinhardt. De manière plus large, il traite de la mobilisation des éléments majeurs que sont l'aluminium, le calcium, le fer, le phosphore, le soufre et le silicium, et des éléments traces métalliques suivants : le chrome, le cuivre, le plomb et le zinc. Ce papier met en place la méthodologie d'association entre la phase expérimentale et la phase de modélisation. Cette dernière étape consiste à présenter un modèle représentatif des résultats expérimentaux à partir des données de caractérisation de la matrice solide et des connaissances bibliographiques. Le modèle permet, ensuite, d'obtenir la spéciation de chaque élément majeur et trace métallique étudié en fonction du pH, mais également les phases minérales impliquées dans la mobilisation de ces derniers.

Le code géochimique PHREEQC associé à cet article est présenté en Annexe A.

Release and speciation of major and trace elements in stormwater sediments: experimentations and geochemical modeling

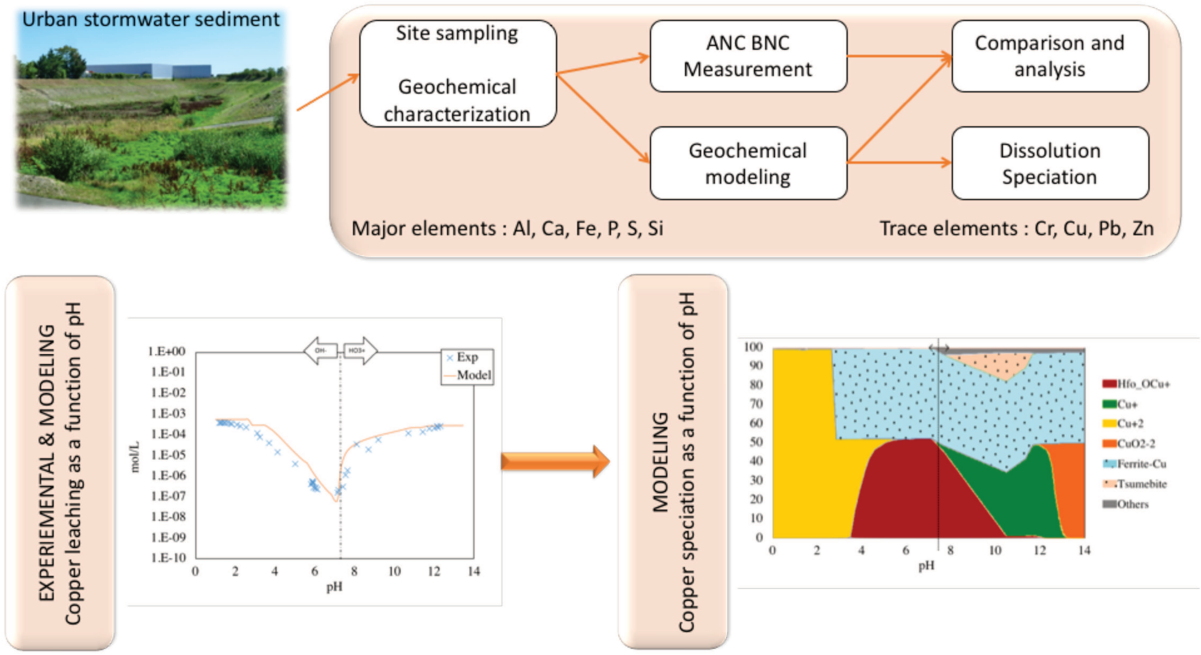
Clémentine Drapeau[1], Cécile Delolme[1,2], Denise Blanc[2], Vincent Chatain[2], Mathieu Gautier[2], Laurent Lassabatère[1]

[1] Université de Lyon ; UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés ; Université Lyon 1 ; ENTPE ; CNRS ; 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France

[2] Université de Lyon, INSA-Lyon, Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP), 7 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

Clémentine Drapeau : clementine.drapeau@entpe.fr +33472017201

Graphic Abstract



Abstract

Stormwater sediments settle in water infiltration basins, as the result of the infiltration of huge amounts of stormwater and related suspended solids and pollutants. The understanding of the fate of heavy metal pollutants incorporated in these sediments is crucial for a proper assessment of environmental risks. This study investigates the release of major and heavy metals from the sedimentary layer accumulated in Django Reinhardt infiltration basin (Chassieu, Eastern suburb of Lyon, France). This study includes an experimental step (ANC-BNC titrations) and a modeling step (geochemical modeling with PHREEQC). ANC-BNC titrations allowed to quantify the buffer capacity regarding environmental conditions (pH and Oxidation reduction potential – ORP) and the release of majors (Al, Ca, Fe, P, S and Si) and trace elements (Cr, Cu, Pb, Zn) as a function of pH. The second step consisted in fitting these experimental data to a geochemical model to identify the phases involved, their properties in terms of adsorption and the quantities involved in dissolution/precipitation processes. The interpretation of the modeled data provided very precise information on element speciation in the solid and the liquid phases as a function of pH and allowed the identification of the bearing phases and their dissolution rates. The results highlight the consistency between the experimental and observed data, verifying the modeling approach and point at a large increase in element release for extreme pH conditions, whereas element release remains limited for pH close to environmental conditions. Element release is mainly conditioned by the dissolution of the bearing phases and/or desorption from complexation sites on iron hydroxides or organic matter.

Keywords (5 max)

Solubility – pH – Geochemical Modelling – Urban Sediments – Trace Elements

1. Introduction

To reduce the great extension of urban areas and related increase in amounts of stormwater, retention and infiltration pounds have been developed, with the final aim to promote groundwater recharge while limiting the collection of stormwater and related sewer system dysfunctions. Stormwater are well known to be pollutant carrier, those being sorbed onto suspended solids [1–3]. Infiltration devices concentrate massive amounts of stormwater onto reduced infiltration surfaces, thus promoting the formation of a potentially very contaminated organic sedimentary layer [4–7]. Several previous studies have dealt with the characterization of these sediments and provided a large database of physicochemical parameters and pollution loads of stormwater sediments [5,8–13]. Some heavy metal trace elements are highly concentrated in these sediments (with contents up to 2400 ppm for zinc, 500 ppm for lead, 300 ppm for chromium and cupper) and are known for their environmental toxicity [6,11,12]. The same studies highlight their anthropic origin and the diversity and the complexity of their forms (alloys combining nickel, chromium, copper, zinc, and lead) [7,14–16].

If the sedimentary layer is not removed, the infiltration of stormwater over long times may release pollutants and carry them towards the underground and groundwater. Indeed, sediments are sensitive to weathering processes and to changes in physicochemical conditions. Dissolution processes and related elemental release may result from such changes [11,16,17]. The physicochemical interactions between the sediments and the infiltrating water is a prerequisite to better understand the release of metal trace elements. Indeed, most of the recent studies focus on the intensive description of chemical composition of these sediments in terms of element contents, the role of specific physicochemical parameters on pollutant sorption or desorption using batch experiments or sequential selective extractions [18–23]. However, very few studies combine these data with microanalytic approaches to get more details on the pollutant bearing phases and heavy metal operational speciation. Information is lacking regarding the identification of the key mineral phases that rule the fate of major and trace elements in stormwater sediments and their implementation into geochemical modelling. However, the adverse effects of these sediments on the environment and health probably depends more on trace element speciation than their total load [24–26].

Elemental release depends on both sediment composition and the chemical composition of stormwater entering into the sediment. Stormwater exhibit a strong variability in its composition, with large variation in concentrations of oxygen, carbon, protons, major elements, etc. Consequently, sediments may undergo a large panel of complex weathering and dissolution processes to be identified. The release of major and trace elements results from the concomitancy of numerous and complex mechanisms. Element release depend on the several mechanisms at the liquid/solid interface: dissolution/precipitation, cationic exchange, surface complexation, surface precipitation, sorption due to water repellence, adsorption of solutes into the solid lattice and diffusion [27]. All these interactions are highly dependent on the chemical and physicochemical properties and composition of the interstitial water and the solid surfaces. pH remains one of the key factors that rule mineral dissolution and elemental release [22,27,28].

Within this framework, this study focuses on the investigation of elemental release (majors and metallic trace elements) from stormwater sediments and element speciation in both the liquid and the solid phases as a function of pH. It is aimed at identifying and modeling release mechanisms, which may be of help for (i) the operation of stormwater infiltration devices, (ii) the assessment of the risk of groundwater contamination and (iii) the management and post-treatment of these matrices within the context of material reuse and recycling.

This study ambitions to characterize and model precisely weathering processes and elemental release from stormwater sediments. For this purpose, sediments from a stormwater infiltration basin are with a source or a sink of protons (variation in pH conditions), and major and trace element release is characterized as a function of pH. The proposed study combines experiments with geochemical modeling, which, to the authors' knowledge, has never been done before for complex matrixes like stormwater sediments [29,30]. The study focuses on aluminum, calcium, iron, phosphorus, sulfur, silica, for majors, and chromium, copper, lead and zinc for metallic trace elements. The experimental part relies on Acid-Neutralization-Capacity and Basic-Neutralization-Capacity experiments combined with a complete geochemical characterization of the sediments. Modeling is performed using PHREEQC and considers the full set of chemical processes likely to occur and explain the observed elemental release.

2. Materials and Methods

2.1. Site sampling and geochemical characterization of the sediment

The samples were collected in the Django Reinhardt infiltration basin located in Chassieu urban area (East suburb of Lyon). This basin infiltrates the stormwater collected over an industrial catchment. The catchment and the infiltration basin have respective areas of 185 and 1.4 hectares [5]. An upstream settling basin was designed for settling suspended solids before routing the stormwater to the infiltration basin. The infiltration basin was excavated in a heterogeneous glaciofluvial deposit, 13 meters above the groundwater table [31]. The clogged top-layer was removed after 10 years of operation, in 2002 [12]. Since then, despite the upstream settling basin, a sedimentary layer of several centimeters has settled at the surface [32] and vegetation has grown [33]. Both the retention and the infiltration basins were instrumented as part of sites monitored by the Field Observatory for Urban Water Management - *Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine* – OTHU (http://www.graie.org/othu/).

For this study, the sediment was sampled in the more representative areas of the basins, while Drapeau et al. (2017) proved that the spatial variability of the sediment was quite tiny [22]. The whole thickness of the sedimentary layer was collected, leading to samples 25 cm in depth. The coarsest material (stones, roots ...) were manually removed before the samples were homogenized, lyophilized and stored at 4°C (*Labconco FreeZone Freeze Dry Systems 4.5 Plus*). Lyophilization aimed at ensuring the preservation of inorganic and organic phases. Information on the geochemical background of the mineral composition was obtained by semi-quantitative mineralogical characterization (X-Ray Diffraction) and elemental analysis (solid mineralization and determination of metal concentration by Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry - ICP-AES). Minerals phases and contents are listed in Table 1. The total amount of organic matter of the sediment is definitely high, i.e. 26.5%, but remains within the usual ranges observed for urban sediments, i.e. 22%-32% ([34], [11], [16]). Such a high content in organic matter may results from the plants that develop above the sedimentary layer [35], but also the contribution of the pollution of stormwater resulting from human activities over the watershed [11,12].

Table 1 : Mineral phases and contents (% of dry mass)

Mineral Phase	Formula	%dm
Albite	$NaAlSi_3O_8$	6.15
Calcite	$CaCO_3$	12.4
Chamosite	$Fe_2Al_2SiO_5(OH)_4$	8.27
Pargasite	$(Ca,Na,K)_2(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Al)_5[Si_6(Al,Si)_2O_{22}](OH,F)_2$	2.27
Illite	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{1.8}Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$	15.33
Labradorite/Anorthite	$NaAlSi_3O_8$ et $CaAl_2Si_2O_8$	0.78
Magnetite	Fe_3O_4	0.11
Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	3.83
Pyrite	FeS_2	0.37
Quartz	SiO_2	25.23

2.2. ANC-BNC measurement

ANC-BNC titration were performed to characterize the physicochemical stability and buffering capacity to acid-base aggression [36]. The experimental protocol followed EN 14429 norm developed by the European Committee for Standardization (*Comité Européen de Normalisation* – CEN) [37]. Dry sediments were crushed and 1-mm-sieved before introduction into batch reactors containing pure water and several amounts of HNO_3 or KOH (5 mol/L) with a liquid-solid ratio of 10 L/kg. Batch reactors were closed and agitated for 72 hours. At the end of experiments, the liquid samples were centrifuged for 20 minutes, and supernatants were filtered at 0.45 µm before measurement of physicochemical parameters (pH, conductivity, redox potential), major and trace elements contents (ICP-AES: Al, Ca, Fe, P, S, Si, and Cr, Cu, Pb, Zn), and dissolved organic carbon content (TOC meter: © Shimadzu, TOC model 5050A).

An intensive experimental work was performed to depict ANC-BNC titration curves precisely over a large range of pH. Preliminary experiments proved that the replicability of runs was excellent. pH buffering capacity was characterized by plotting pH versus the amount of acid or base introduced into the batch (eq_H^+) to describe the titration curves. Note that Eq_H^+ corresponds to the quantity of protons H^+ for ANC and the quantity of OH^- multiplied by -1 for BNC. Conductivity and redox potential were also plotted against pH. Major and trace metal release was plotted against pH. In addition, the titration curve pH ~ H^+ was differentiated and the related derivate was plotted against pH, as suggested by [36,38]. The transformed curve plots a panel of peaks that help to determine the buffer zones and the related dissolution of mineral phases [36].

2.3. Geochemical modelling

The geochemical modelling was implemented in PHREEQC software (*Interactive version alpha 3.1.2.8538, of USGS, United States Geological Survey*). PHREEQC, based on a deterministic approach, chemical reactions can be stated and related equilibrium equations are resolved numerically [39]. In this study, we considered the database *llnl* (*Lawrence Livermore National Labradoy*), this being considered as a benchmark given the large number of minerals listed [28].

The modeling methodology was inspired from previous studies on concrete matrices [38,40,41]. This study presents for the first time the application of such methodology to stormwater sediments. The methodology encompasses three steps: i) identification of the mineral and gaseous phases present or expected [29], ii) direct modeling of ANC-BNC experiments by simulating the addition of acid or base, assuming both the minerals and related quantities involved, iii) identification and quantification of the modeled phases and comparison with

experimental data. The procedure is backward-forward and steps ii) and iii) are repeated until a perfect match is obtained between modeled and experimental data. Several geochemical models were performed to mimic several scenarios in terms of selected initial quantities, minerals allowed to dissolve and precipitate and sorption processes, and the best model was selected. In this study, we present only the best geochemical model, even if it required a large number of runs (more than 500 runs). This methodology provided the representation of calculated chemical element speciation in the gaseous, liquid and solid phases for each pH.

The modeled system was defined by the solid and gaseous phases and their initial contents, the amounts of base or acid added in the system and the list of phases that are not initially in the mixture but thermodynamically expected to precipitate. The selected mineral phases, their initial contents, the related dissolution equation and solubility constant are listed in Table 2. We considered the phases deduced from the geochemical characterization of the sediment (see above). We also allowed certain precipitates to form. In this case, the initial content is set at zero (see Table 2), but the minerals are allowed to form and to dissolve, if conditions change. Several phases contaminating metallic trace elements were considered for the metallic trace elements chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb) and zinc (Zn). These phases were selected on the basis of previous work and their likeliness to be bearing phases [20,28,40,42–44]. They were assigned very little amounts in the assemblage, given the low contents of these trace elements in the sediment (Table 2). Lastly, the gas phase was introduced in the reactor at equilibrium state, at a volume of 1.5 and an initial partial pressure of 1.

Regarding sorption processes at the solid/liquid interface, we considered that sorption could result from the concomitancy of adsorption, complexation and ion exchange phenomena. The surface complexation on the organic material is defined by an initial quantity and a constant number of complexation sites (Table 3). In opposite, surface complexation on iron hydroxides is correlated with quantity of the bearing mineral phase, with a decrease when the phase dissolves. Sorption onto iron hydroxides and organic matter was expected to involve both strong and weak surface complexation sites. The specific reactions and the values of the equilibrium constants were withdrawn from previous studies [42,43]. Note that the set of selected equations properly simulate the competition between majors and the studied trace metals for the access to sorption sites.

Table 2 : Minerals assemblage [39], DO stands for dissolve only and means that the given phase is allowed to dissolve only.

Phases	Dissolution equation	Solubility constant	Initial contents (mol/L)
Main mineral phases			
Carbonate			
Calcite (DO)	$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.8487	0.1150
	Content of Cu, Zn and Pb in inclusion		0.000001/0.000001/0.00001
Silicate			
Albite (DO)	$NaAlSi_3O_8 + 4H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + Na^+ + 2H_2O + 3SiO_2$	2.7645	0.002347
Chamosite (DO)	$Fe_2Al_2SiO_5(OH)_4 + 10H^+ \leftrightarrow SiO_2 + 2Al^{3+} + 2Fe^{2+} + 7\ H_2O$	32.8416	0.001245
Quartz (DO)	$SiO_2 \leftrightarrow SiO_2$	-3.9993	0.0004198
Pargasite (DO)	$NaCa_2Al_3Mg_4Si_6O_{22}(OH)_2 + 22\ H^+ \leftrightarrow Na^+ + 2Ca^{2+} + 3Al^{3+} + 4Mg^{2+} + 6SiO_2 + 12H_2O$	101.9939	0.00002719
Orthose (DO)	$KAlSi_3O_8 + 4H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + K^+ + 2H_2O + 3SiO_2$	-0.2753	0.002752
Andalusite	$Al_2SiO_5 + 6H^+ \leftrightarrow SiO_2 + 2Al^{3+} + 3H_2O$	15.9445	0
Clay minerals			
Illite (DO)	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{1.8}Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2 + 8H^+ \leftrightarrow 0.25Mg^{2+} + 0.6K^+ + 2.3Al^{3+} + 3.5SiO_2 + 5H_2O$	9.0260	0.003939
Others			
Pyrite (DO)	$FeS_2 + H_2O \leftrightarrow 0.25H^+ + 0.25SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75HS^-$	-24.6534	0.00003083
Magnetite (DO)	$Fe_3O_4 + 8H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$	10.4724	0.00004754
Iron hydroxydes	$Fe(OH)_3 + 3\ H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$	5.6556	0.001715
Strengite (DO)	$FePO_4{:}2H_2O + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O$	-11.3429	0.001
Gypsum	$CaSO_4{:}2H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	-4.4823	0
Anhydrite	$CaSO_4 \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2+}$	-4.3064	0.00001
Gaz phases			
CO2(g)	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	Air volume fix = 1.5 L	In equilibirum with neutral
O2(g)	$NO_2 + 0.5H_2O + 0.25O_2 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$	Air partial pressure initial = 1	batch solution
Mineral phases contening			
Chrome			
Chromite (DO)	$FeCr_2O_4 + 8H^+ \leftrightarrow Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 4H_2O$	15.1685	0.00002
Cuivre			
Ferrite-Cu (DO)	$CuFe_2O_4 + 8H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$	10.3160	0.00028
Copper (DO)	$Cu + 2H^+ + 0.5\ O_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + H_2O$	31.5118	0.00001
Tenorite (DO)	$CuO + 2H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + H_2O$	7.6560	0.000005
Dioptase	$CuSiO_2(OH)_2 + 2H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + SiO_2 + 2H_2O$	6.0773	0
Plomb			
Corkite	$PbFe_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6 + 7H^+ \leftrightarrow HPO_4^{2-} + Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 3Fe^{3+} + 6H_2O$	-9.7951	0.0003
Galena	$PbS + H^+ \leftrightarrow HS^- + Pb^{2+}$	-14.8544	0.00001
Zinc			
Ferrite-Zn (DO)	$ZnFe_2O_4 + 8H^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O$	11.7342	0.001
Zn_2SiO_4 (DO)	$Zn_2SiO_4 + 4H^+ \leftrightarrow SiO_2 + 2H_2O + 2Zn^{2+}$	13.8695	0.0004
Others			
Crocoite	$PbCrO_4 \leftrightarrow CrO_4^{2-} + Pb^{2+}$	-12.7177	0.00002
Tsumebite	$Pb_2Cu(PO_4)(OH)_3{:}3H_2O + 4H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + HPO_4^{2-} + 2Pb^{2+} + 6H_2O$	2.5318	0.000005

Table 3 : Entry parameter values in PHREEQC for adsorption model of elements on organic matter and hydroxide ferrous [39,42]

Surface	Associated reaction	Log_K	Informations
≡Morg_s (organic matter)			
	$\equiv Morg_sOH + Al^{3+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOAl^{2+} + H^{+}$	2.58	
	$\equiv Morg_sOH + Ca^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOCa^{+} + H^{+}$	-1.75	
	$\equiv Morg_sOH + Fe^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOFe^{+} + H^{+}$	-0.46	
	$\equiv Morg_sOH + Fe^{3+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOFe^{2+} + H^{+}$	4.75	Initial content: 0.06
	$\equiv Morg_sOH + PO_4^{3-} \leftrightarrow H^{+} = \equiv Morg_sOPO_3^{2-} + H_2O$	6.6	In equilibrium with neutral batch solution
	$\equiv Morg_sOH + Cr^{3+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOCr^{2+} + H^{+}$	3.6	
	$\equiv Morg_sOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOCu^{+} + H^{+}$	1.3	
	$\equiv Morg_sOH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOPb^{+} + H^{+}$	0.1	
	$\equiv Morg_sOH + Zn^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_sOZn^{+} + H^{+}$	-3.7	
≡Morg_w (organic matter)			
	$\equiv Morg_wOH + Al^{3+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOAl^{2+} + H^{+}$	10.5	
	$\equiv Morg_wOH + Ca^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOCa^{+} + H^{+}$	-1.7	
	$\equiv Morg_wOH + Fe^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOFe^{+} + H^{+}$	0.55	
	$\equiv Morg_wOH + Fe^{3+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOFe^{2+} + H^{+}$	26.75	Initial content: 0.08
	$\equiv Morg_wOH + PO_4^{3-} + H^{+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOPO_3^{2-} + H_2O$	6.6	In equilibrium with neutral batch solution
	$\equiv Morg_wOH + Cr^{3+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOCr^{2+} + H^{+}$	16	
	$\equiv Morg_wOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOCu^{+} + H^{+}$	7.6	
	$\equiv Morg_wOH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOPb^{+} + H^{+}$	5.9	
	$\equiv Morg_wOH + Zn^{2+} \leftrightarrow \equiv Morg_wOZn^{+} + H^{+}$	0.8	
≡Hfo_sOH (iron hydroxide)			
	$\equiv Hfo_sOH + Ca^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOHCa^{+} + H^{+}$	4.97	
	$\equiv Hfo_sOH + Fe^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOFe^{+} + H^{+}$	0.7	
	$\equiv Hfo_sOH + CrO_4^{2-} + H^{+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sCrO_4 + H_2O$	10.85	
	$\equiv Hfo_sOH + CrO_4^{2-} + H^{+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOHCrO_4^{-}$	7.4	In equilibrium with Fe(OH)3
	$\equiv Hfo_sOH + CrO_4^{2-} + 2\,H^{+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOH_2CrO_4$	14.12	Proportion: 0.6 mol/mol
	$\equiv Hfo_sOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOCu^{+} + H^{+}$	2.89	
	$\equiv Hfo_sOH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOPb^{+} + H^{+}$	4.65	
	$\equiv Hfo_sOH + Zn^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOZn^{+} + H^{+}$	0.99	
≡Hfo_wOH (iron hydroxide)			
	$\equiv Hfo_wOH + Ca^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wOCa^{+} + H^{+}$	-5.85	
	$\equiv Hfo_wOH + Fe^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wOFe^{+} + H^{+}$	-2.5	
	$\equiv Hfo_wOH + PO_4^{3-} + 3\,H^{+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wH_2PO_4 + H_2O$	31.29	
	$\equiv Hfo_wOH + PO_4^{2-} + 2\,H^{+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wHPO_4^{-} + H_2O$	25.39	
	$\equiv Hfo_wOH + PO_4^{3-} + H^{+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wPO_4^{2-} + H_2O$	17.72	In equilibrium with Fe(OH)3
	$\equiv Hfo_wOH + SO_4^{2-} + H^{+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wSO_4^{-} + H_2O$	7.78	Proportion: 0.3 mol/mol
	$\equiv Hfo_wOH + SO_4^{2-} \leftrightarrow \equiv Hfo_wOHSO_4^{2-}$	0.79	
	$\equiv Hfo_wOH + Cu^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wOCu^{+} + H^{+}$	0.6	
	$\equiv Hfo_wOH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wOPb^{+} + H^{+}$	0.3	
	$\equiv Hfo_wOH + Zn^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wOZn^{+} + H^{+}$	-1.99	
X (ion exchange)			
	$Al^{3+} + 3\,X \leftrightarrow AlX_3$	0.41	
	$AlOH^{2+} + 2\,X \leftrightarrow AlOHX_2$	0.89	
	$Ca^{2+} + 2\,X \leftrightarrow CaX_2$	0.8	Initial content: 0.002
	$Fe^{2+} + 2\,X \leftrightarrow FeX_2$	0.44	In equilibrium with neutral batch solution
	$Cu^{2+} + 2\,X \leftrightarrow CuX_2$	0.6	
	$Zn^{2+} + 2\,X \leftrightarrow ZnX_2$	0.8	
	$Pb^{2+} + 2\,X \leftrightarrow PbX_2$	1.05	

3. Results and discussion

3.1. Impact of mineral phase dissolution on physicochemical parameters

Figure 1 depicts the experimental and the modeled results for the titration curve (pH against the quantity of added or depleted protons, Eq_H^+) and the derivative $d(H^+)/d(pH)$ as a function of pH. When protons are added to the systems, two buffer zones appear. The first is centered at pH = 6 and thus typical of calcite (Figure 1A). The length of the plateau, which corresponds to the quantity of protons needed to consume the full buffering capacity (Peyronnard et al., 2009), equals 0.2 mol/L. Another buffer zone, much less significant, appears around pH = 3 (Figure 1B). Regarding the derivative $d(H^+)/d(pH)$, the peaks clearly point at different buffer zones, with one main peak at pH = 6 (Figure 1C) and another small peak at pH = 3 (Figure 1D). On the basic side, when protons are removed, there is no clear peak before the final increase around 12.5.

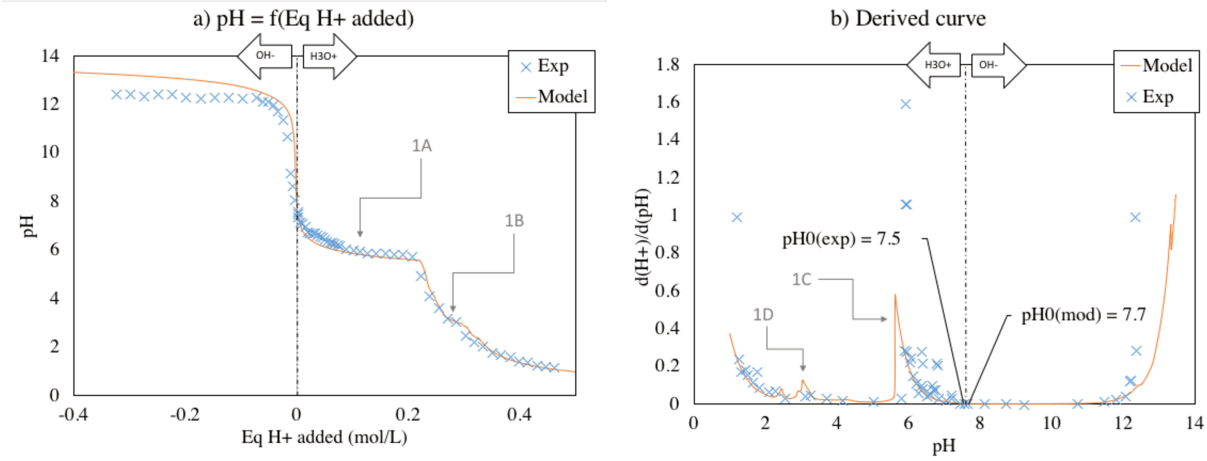


Figure 1 : pH as a function of added or removed protons (eq H^+) (a) and derivative $d(H^+)/d(pH)$ plotted against pH (b), modelled (lines) and experimental data (points). The dashed line indicates the point of equilibrium obtained with pure water, and the arrows indicate the addition of protons (H^+) or the addition of alkalinity (OH^-).

The good match of the model to the experimental data verified the approach, and modeled results can be used to identify the mineral phases that are involved in the buffering behavior of the sediment (this point is discussed more deeply below in a specific section). The superposition of the peaks of the derivative with the diminutions of the modeled quantities of specific minerals in the batch demonstrates the close link between buffer zones and mineral dissolutions. The example is illustrated with calcite in Figure 2a. When the pH is decreased from that corresponding to equilibrium with pure water (pH_0(exp) = 7.5 and pH_0(mod) = 7.7) to values below 6, the quantity of calcites diminishes (Figure 2a, A) and at the same time the derivative curve exhibits a peak indicating a buffer zone around pH = 6. The analysis of the modeled data proves that the addition of H^+ dissolves calcite and that, as long as there remains some calcite, pH remains around 6. Then, after the addition of the quantity of H^+ needed to dissolve completely calcite, the mineral vanishes and the pH diminishes again. This statement can be extended to the other phases. When a given phase dissolves, its dissolution maintains pH at a certain level and thus supplies the buffering capacity of the whole sediment. The coplots of mineral contents, on the one hand, and of the derivative $d(H^+)/d(pH)$ on the other hand allows for the determination of the phases that are involved in the buffer capacity of the sediment. The mineral that were identified were illite for the buffering capacity around 3 (Figure 2b). However, orthose, iron hydroxydes and albite also play a key role in the same pH zone. The assemblage of these phases supplies the buffering capacity of the sediment around pH = 3.

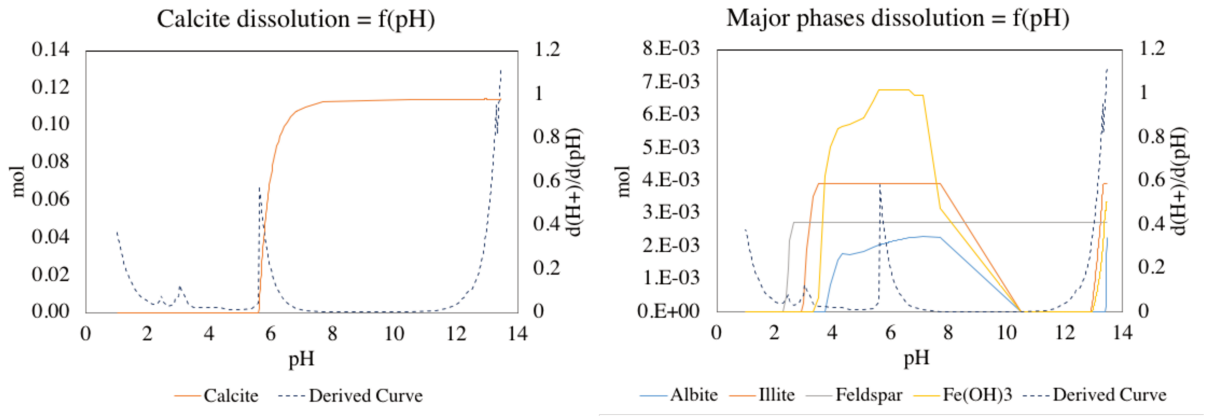


Figure 2 : Coplots of the amounts of mineral phases as a function of pH (solid lines) and correspondence with the derivative d(H^+)/d(pH), case of calcite (a) and other minerals (b).

Redox potential and electric conductivity are depicted in Figure 3a and b, respectively. It can be noted that the electric conductivity increases much less on the basic side. In opposite, the addition of protons triggers a first significant increase around pH = 6, corresponding to the dissolution of calcite. The supplementary addition of protons induces a large increase in electric conductivity, corresponding to the progressive dissolution of the other mineral phases. Regarding the redox potential, the addition of protons induces a slight increase, whereas the addition of base triggers a progressive decrease for experimental data (Figure 3a, A). The decrease of the measured redox potential with pH follows the same linear trend over the whole range of pH. In opposite, the model shows a pricewise function with two linear parts with similar slopes, at both basic and acid sides, separated by a vertical threshold (Figure 3a, B). Clearly, the modeled threshold does not impact the experimental data. Such a discrepancy may result from the addition of nitrate when adding protons. Nitrate may undergo oxidoreduction reactions, as predicted by the model with a potential discrepancy between modelling and experimental data. Another source of error may lie in the way to declare the organic matter and degradation processes. Further investigations are needed to better understand organic matter degradation with inputs of protons and related effects on the redox potential.

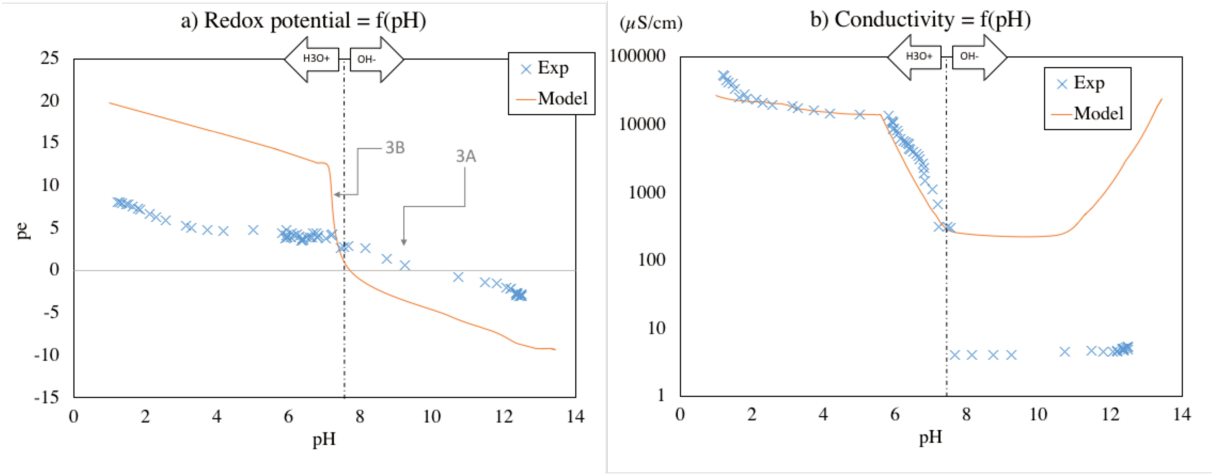


Figure 3: Redox potential (a) and electric conductivity (b) as a function of pH

3.2. Release of majors

In the following, the release of majors is depicted, element by element, for aluminum, calcium, phosphorus, sulfur, iron, and silicon. For these majors, elemental release is presented as a function of pH as suggested by Peyronnard et al. (2009). In addition, the predicted speciation in liquid and solid phases is presented. The modeled results allow

the identification of the phases expected to dissolve or to form and their rate of dissolution or precipitation. Then, the release of trace elements (chromium, copper, lead and zinc) results from the evolution of the phases constituted by the majors and sorption mechanisms onto these phases, when protons are added or depleted.

Aluminum

Aluminum is very little soluble between 5 and 7 for pH, with concentrations less than 10^{-6} mol/L (Figure 4a). In opposite, under acidic or basic conditions, aluminum may be released up to 0.015 mol/L, corresponding to the release of 9.5% of the total content in the sediment. Modeling predicts that andalusite, orthose, illite, chamosite and albite are the minerals that incorporate aluminum, under natural pH conditions (Figure 4b). Under more acidic or basic conditions, these phases dissolve, thus releasing aluminum in the liquid phase. The other phases that bear aluminum and that can be encountered in the sediments are not sensitive to pH conditions, thus participating in keeping most of the aluminum in the solid phase. Under extreme conditions of pH, Al is under the form of Al^{3+} at low pH and AlO_2^- at high pH. These data are crucial regarding aluminum geochemical behavior and toxicity [44].

Calcium

Calcium is not significantly released for pH values over 7, with less than 2% of the total content released (Figure 4c). In opposite, under acidic conditions, calcium is released significantly, with a release close to 75% of the total content (4d). Calcite is the mineral that determines the speciation of calcium. The other solid phases like pargasite, gypsum and anhydrite incorporate very little amounts of calcium. In water, calcium is mainly under the form of Ca^{2+} and $CaNO_3^+$, which is in agreement with previous studies [17,45,46].

Iron

As for aluminum, iron is released at very low concentrations between pH = 5 and pH = 7 (Figure 4e). The increase in pH triggers more release, with a maximum release around 0.0008 mol/L corresponding to approximately 2% of its total content in the sediment. When protons are added, iron concentration in the liquid phase increases up to a value of 10^{-2} mol/L, corresponding to approximately 17% of its total content in the sediment. According to modeling, iron bearing phases are mainly iron hydroxydes and ferrite (Figure 4f). When pH exceeds 7, chamosite incorporates also a significant part of iron. These results are in agreement with previous studies detailing iron speciation by using selective sequential extractions [47]. For the same sediment, these extractions revealed that iron was bound to silicates (53%), and oxydes (34%) (Legendre 2015, Gettvert 2017). In solution, iron is mainly complexed with OH^- anions, whatever the pH conditions. This element may also compete with other elements to bound to sorption sites onto iron hydroxydes (Hfo_OFe^+).

Phosphorus

Phosphorus is not mobile for pH range between 4 and 8, with a maximum concentration of $3.8\ 10^{-05}$ mol/L, corresponding to less than 1% of the total iron content in the sediment (Figure 5a). Phosphorus becomes more mobile for extreme values of pH, with a maximum concentration in the order of 0.0021 mol/L, i.e. close to 30% of the total iron content. Modeling predicts that strengite and corkite are the main minerals phases incorporating phosphorus. But, the remanence of phosphorus in the solid fraction also results from its sorption to iron hydroxides. These results are in line of selective sequential equations performed on the same sediment by Legendre 2015 [48]. In opposite, the important role played by calcium and aluminum is not predicted by the model, in disagreement with the previous findings of Legendre et al. (2015). Additional investigations should be conducted to conclude on their role on the incorporation of the phosphorus in the solid phase as already performed in surface deposits

from domestic wastewaters [49]. In water, phosphorus is predicted to be mainly under the form of orthophosphate, as already highlighted by previous studies [8,48,50–52].

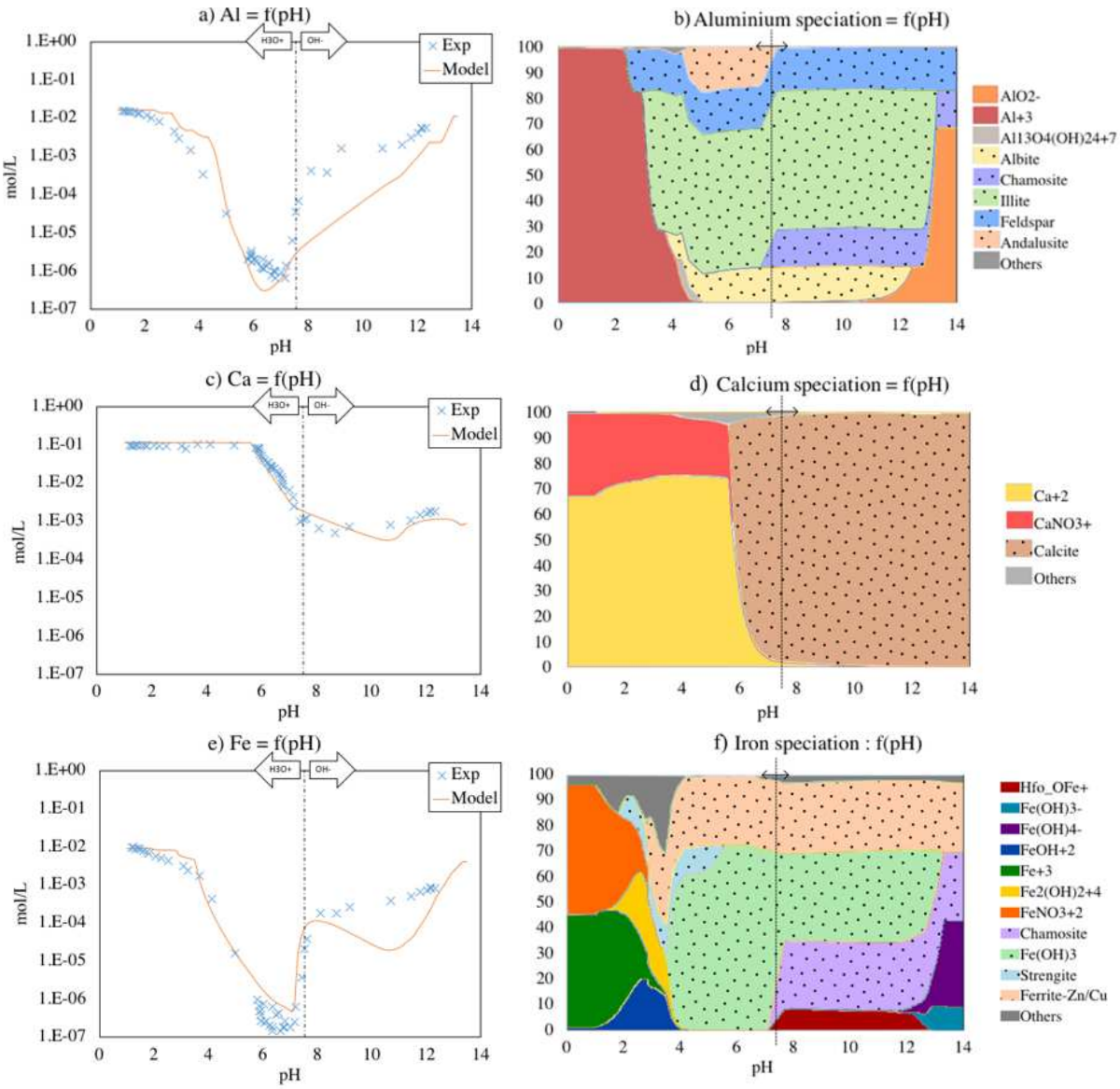


Figure 4: Solubility and speciation in the liquid and solid phase in function of pH for the cationic majors

Sulfur

The variation of sulfur release with pH is less marked than for the other elements (5c). However, the experiment data show a significant variability whereas the model predicts a constant value. When pH < 8, sulfur is released at 2 and 4% of the total content. In opposite, under basic conditions, its release reaches 0.0029 mol/L corresponding to 42% of its total content. Corkite and galena are predicted to be the main mineral phases to incorporate sulfur. In water, sulfur speciation is split between sulfur bound to calcium, aluminum or potassium (Figure 5d). Despite the implementation in the model of a large number of mechanisms, the model does not accurately fit the experimental data, in particular in the basic range. It can be hypothesized that some mechanisms that were not expected should be implemented in the geochemical modelling. Additional investigations will be conducted to assess the potential for additional mechanisms as inclusion into minerals or surface complexation on iron hydroxides or organic matter [53,54]. Besides, the modeling of sulfur speciation is strongly dependent on redox

conditions, and Figure 3a shows that the redox potential is not properly modelled, which, in turn, may affect the quality of the modelling.

Silicon

As for the other elements, silicon is less released between pH = 5 and pH = 8, with a concentration lower than 0.00072 mol/L (Figure 5e), corresponding to less than 0.2% of the total content. Under more acidic or basic content, its release increases, while remaining quite limited. The maximum concentration approaches 0.008 mol/L, which corresponds only to 1.5% of its total content. The geochemical model predicts that albite and chamosite are the main mineral phases to incorporate silicon. The main mineral phase that contains silicon is quartz, which dissolution is very slow and does not permit any significant release of this element. In agreement with previous studies, silicon is not present in the exchangeable fraction [55]. In water, this element is encountered mainly under the form of $HSiO_3^-$ under basic conditions and SiO_2 under acidic conditions.

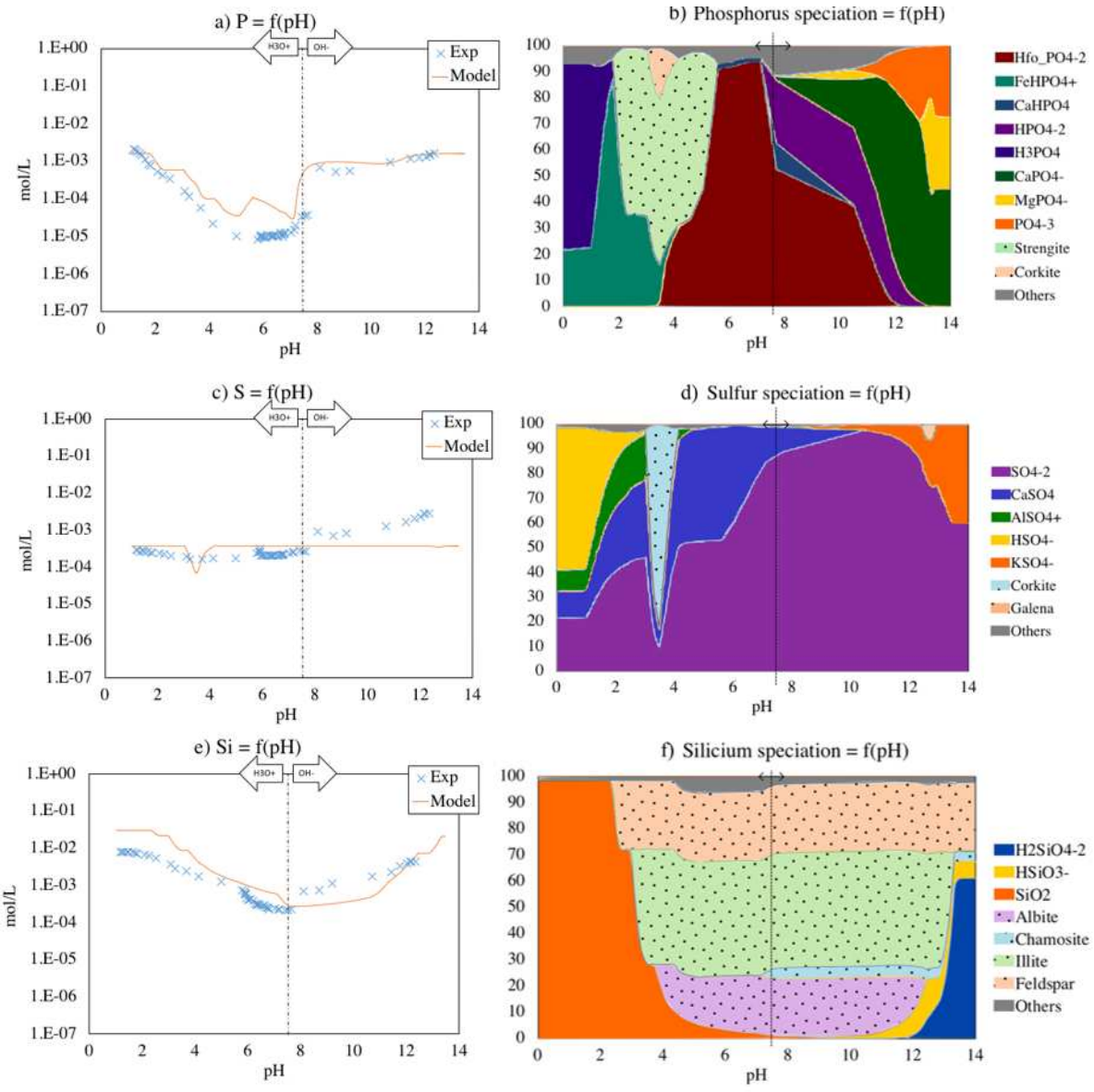


Figure 5: Solubility and speciation in the liquid and solid phase in function of pH for the anionic majors

3.3. Trace element release

The total loads for chromium, copper, lead and zinc are respectively Cr=293 ppm, Cu=284 ppm, Pb=129 ppm and Zn=201 ppm. These loads are similar to those found in several sediments from infiltration basins [16,21,56] and, to some extent, lower than those found in urban soils and sediments [28,57]. These metals were characterized in terms of speciation in the solid phase, thank to sequential selective extractions [5,13,53,58]. However, the efficiency of these extractions for the determination of element speciation was already questioned given that processes and phases may be assigned to the same type of bound. The procedure proposed below, based on geochemical modelling, supplies complementary information allowing a precise identification of mechanisms and phases involved in trace element speciation in the solid phase.

Chromium

The experimental curve shows that chromium is not released between pH = 4 and pH = 7, with concentrations lower than 10^{-7} mol/L (Figure 6a). The element is more released when pH is increased or decreased towards extreme conditions, with concentration in the order of 5.7 10^{-5} mol/L corresponding to 16% of the total content under very acidic conditions and 1.4 10^{-5} mol/L corresponding to 4% of the total load under very basic conditions. The very low mobility observed in our study is in line with previous studies [53,59]. Modeled results indicate that the bearing solid phase may be crocoite ($PbCrO_4$) and chromique ($PbFe_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$) (Figure 6b). In water, chromium is mainly under the form of $HCrO_4^-$, under acidic conditions, or $Cr(OH)_4^-$, under basic conditions. Complexation surface on organic matter of iron hydroxides as well as cationic exchange have little impact on its speciation. However, these statements derived from modeled data may be shaded by the fact that the model poorly represents the chromium release with pH, in particular for pH between 4 and 8. Such discrepancy suggests that additional mechanisms may occur, leading to a decrease in observed chromium concentrations (Figure 10). Besides, chromium is very dependent on redox potential, and it was already demonstrated that this parameter was not properly modelled (see above); which may explain the discrepancy between modeled and observed data [53,59]. Consequently, these conclusions must be considered with precaution.

Copper

Copper is not mobile between pH 5 and 7, with a concentration below 5 10^{-5} mol/L (Figure 6c). Under extreme conditions, copper concentration reaches a maximum of 4 10^{-4} mol/L under basic conditions and 3 10^{-4} mol/L under acidic conditions. Copper is then released at a rate of 85% and 65% of its total content, under basic or acidic conditions, respectively. The model indicates that the bearing phases should be ferrite and tsumebite (Figure 6b). Surface complexation and iron hydroxides also participate to copper bound to the solid phase. These results are in agreement with previous studies [28,53,59]. Consequently, copper release results from the dissolution of bearing mineral phases and desorption from complexation site in iron hydroxides. Organic matter also complex copper and stabilizes its retention with regards to pH [20,60]. In solution, copper is under the form Cu^{2+} at low pH and complexed as CuO_2^{2-} at high pH.

Lead

Lead is less mobile under basic conditions than acidic conditions, as many metallic trace elements. Under basic conditions, its release reaches a maximum of 3 10^{-6} mol/L, corresponding to less than 4% of its total content (Figure 6e). Conversely, under acidic conditions, it is much more released, with concentrations reaching around 3 10^{-6} mol/L, corresponding to 75% of its total content. According to modelling, several phases are involved in lead incorporation into the solid phase: galena, corkite, tsumebite and crocoite (Figure 6f). However, the main

contributor is surface complexation onto iron hydroxides under neutral or basic conditions, in agreement with previous studies [28,53]. In water, lead is mainly under the form of Pb^{2+} and $PbNO_3^+$.

Zinc

As for lead, zinc is less released under basic conditions, when pH is above 6, with a maximum of $1.2\ 10^{-4}$ mol/L, i.e. 4% of its total content (Figure 6g). When pH decreases below 6, the concentration increases up to $3\ 10^{-3}$ mol/L, i.e. 95% of its total content. According to the model, ferrite and Zn_2SiO_4 are the mineral phases that bear zinc and release zinc (Figure 6h). Besides, surface complexation on iron hydroxides as well as inclusion into carbonates under the forms of $ZnCO_3$ have a significant role regarding its incorporation into the solid phase and its release when pH is modified. These results align on the literature, highlighting the role played by carbonates and iron hydroxides [20,28,53]. In solution, zinc is mainly under the form of Zn^{2+} and complexed as zinc hydroxides (Figure 6h).

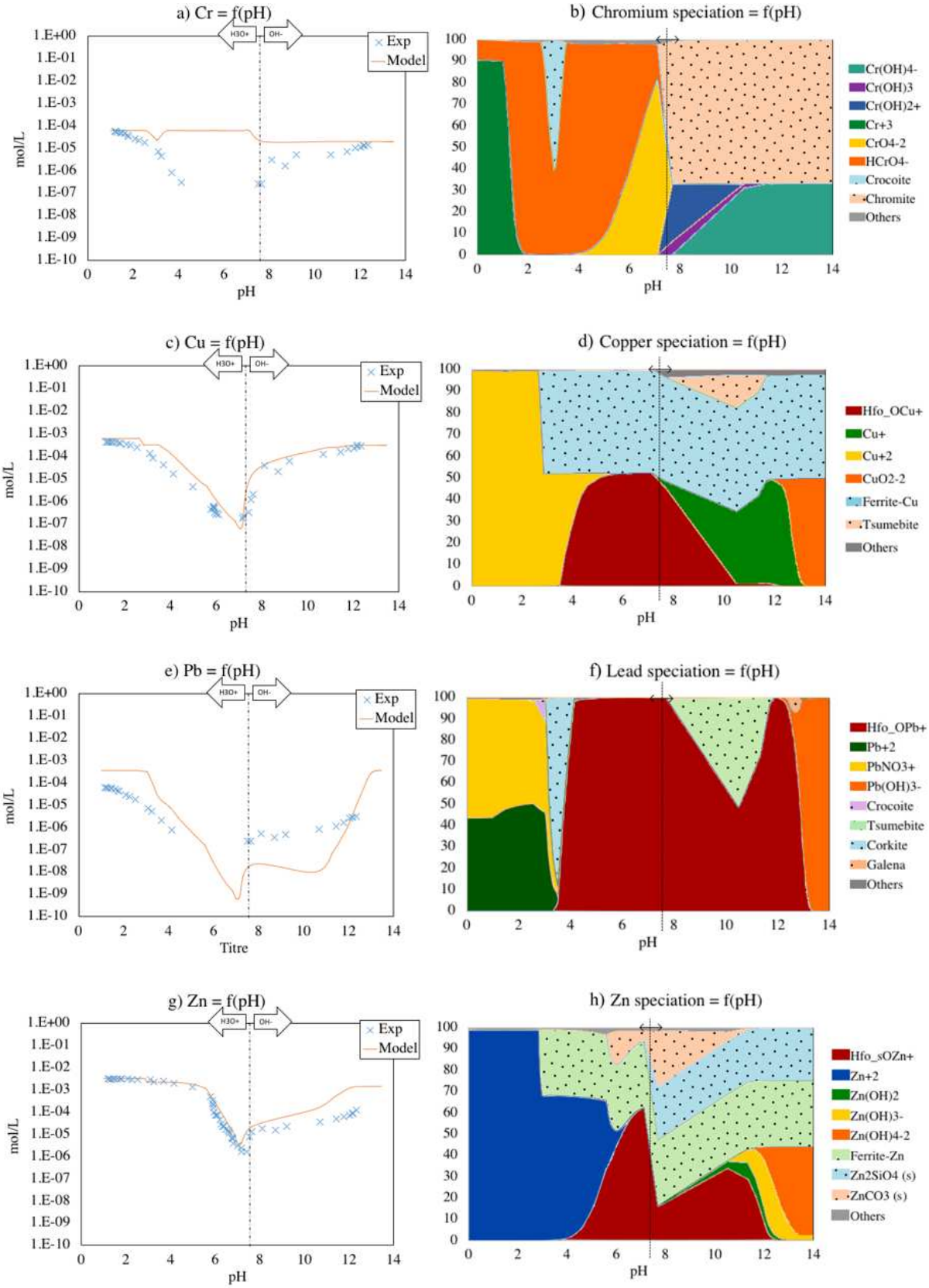


Figure 6: Solubility and speciation in the liquid and solid phase in function of pH, for chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb), and zinc (Zn)

3.4. Model inputs and validation

The model was used to derive the elemental speciation into the solid and the liquid phases and its evolution with the input or depletion of protons. In other words, the model allowed the identification of the phases constituting the stormwater sediments, their dissolution and the changes in sorption sites with pH. Consequently, the model predicted the elemental release due to the dissolution of these phases and to the desorption of element sorbed on related sorption sites. The quality of the statements and conclusions strongly depends on the validity of the geochemical model. The model validation requires several points and in particular scientific validation and assessments of its numerical performance [61].

One first point regarding the validation of modeling consists in evaluating the goodness of fit using several performance indicators. Two indicators were used in this study, the coefficient of determination (R^2), and the normalization root mean square error (NRMSE). The coefficient of determination evaluates the covariance between observed and modelled data and can be computed as follows [62]:

$$\boldsymbol{R^2} = \left\{ \frac{\sum_{t=1}^{N}(y_{o,t}-\overline{y_o})(y_{s,t}-\overline{y_s})}{\left[\sum_{t=1}^{N}(y_{o,t}-\overline{y_o})^2\right]^{0.5}\left[\sum_{t=1}^{N}(y_{s,t}-\overline{y_s})^2\right]^{0.5}} \right\}^2 \quad \textbf{(1)}$$

where R^2 is the performance metric, coefficient of determination, N is the number of observations, while $y_{s,t}$ and $y_{0,t}$ are the simulated and observed values at time t, respectively, and $\overline{y_s}$ and $\overline{y_o}$ their mean. The Normalization root mean square error (NRMSE) is a measure of the difference between observed and modelled data and is defined as follows [61] :

$$\boldsymbol{NRMSE = abs}\left\{ \frac{1}{\overline{y_o}} \left[\frac{1}{N}\sum_{t=1}^{N} \left| y_{s,t} - y_{o,t} \right|^2 \right]^{1/2} \right\} \quad \textbf{(2)}$$

where $NRMSE$ is the performance metric, Normalization Root Mean Square Error, N is the number of observations, while $y_{s,t}$ and $y_{0,t}$ are the simulated and observed values at time t, respectively, and $\overline{y_s}$ and $\overline{y_o}$ their mean. Table 4 lists these indicators for the different variables (pH, redox potential, conductivity, majors and trace elements).

Tableau 4: values of the indicators of the goodness of fits

Figure number	Characteristics	Scale	NRMSE	R^2 Coefficient of determination
Figure 1a	pH = f(Eq H^+ added)	10	9.40%	0.979
Figure 3a	Redox Potential = f(pH)	1	301%	0.9343
Figure 3b	Conductivity = f(pH)	1	68.40%	0.8735
Figure 4a	Al = f(pH)	5	16.20%	0.926
Figure 5a	Ca = f(pH)	5	13.00%	0.9391
Figure 6a	Fe = f(pH)	5	11.90%	0.9354
Figure 7a	P = f(pH)	5	14.30%	0.9195
Figure 8a	S = f(pH)	5	10.10%	0.0314
Figure 9a	Si = f(pH)	5	14.70%	0.8119
Figure 10a	Cr = f(pH)	5	16.30%	0.1797
Figure 11a	Cu = f(pH)	5	11.70%	0.9352
Figure 12a	Pb = f(pH)	5	26.00%	0.848
Figure 13a	Zn = f(pH)	5	12.30%	0.885
Mean (weighting)		62	**19.29%**	**0.7847**

The values of R^2 and NRMSE reveals the quality of the fits for most variables (Table 4). In most cases, R^2 are close to unity, i.e. close to or above 0.9. The sole exceptions are the cases of sulfur or chromium, with R^2 values around 0.03 for sulfur and 0.18 for chromium. These values indicate that the dynamics of the evolution of elemental release with pH is not properly caught. The analyses of the experimental and modeled release clearly show different dynamics, with an observed release depending on pH (with a significant decrease or increase when pH tends towards extreme values) and a model that remains mostly constant (Figure 5c). As stated above, the geochemical behavior of sulfur and chromium may not be properly caught due to an inaccurate modelling of the redox potential and the sensitivity of these elements regarding redox potential. Regarding the value of NRMSE, the values are quite low and acceptable for all cases, except electric conductivity (NRMSE = ~68%) and redox potential (NRMSE = ~301%). For the other parameters, NRMSE are below 15%, indicating accurate fits. For the redox potential the very high values of NRMSE result from the large differences between the absolute value of observed and modeled data, whereas the dynamics is properly caught, with a decrease with pH (Figure 3a). For electric conductivity, clearly the trend is not properly simulated at very low pH, with an under-estimation of electric conductivity (Figure 3b). The analysis of the coefficient of correlation and of NRMSE demonstrates that the fits are accurate for most elements and physicochemical parameters, thus validating the model.

The goodness of fit is not sufficient to conclude on the accuracy of the models. The plausibility of the simulated mechanisms must be assessed. Several hypotheses and scenarios constituted the frame of the model, including the initial quantities of minerals involved in the assemblage, the minerals ready to precipitate or dissolve and the sorption sites in terms of surface concentrations and related thermodynamic constants, plus parameters related to the gaseous phase. All the chemical equations were extracted from *llnl* database with related values for the thermodynamic constants and considering previous studies. Contrasting results were obtained depending on the modeled scenarios. Some of the scenarios were clearly not consistent with geochemical considerations. The geochemical modeling also demonstrated that the gaseous phase could not be removed, confirming its significant role. Similarly, sorption onto organic matter and iron hydroxides is necessary to simulate properly the experimental results. Lastly, given the plausibility of the modeled results and the goodness of fits, we considered the modeling as quite accurate and consistent, thus validating the statements proposed on the basis of the analysis of the model.

4. Conclusion

This study was the first study to combine so deeply experimental and modelling work on stormwater sediments. The acid-base neutralization capacity test introduced the impact of mineral dissolution on major elements leaching. The modelling approach simulated very satisfactorily the experimental results, as confirmed by the values of the coefficient of determination and normalization root mean square error and the consistency of the model on a geochemical ground. The combination of experimental and a modelling approaches proved very efficient for the investigation of major and trace element release from stormwater sediment, thus providing a clear picture of major and trace metal speciation in the liquid and the solid phases.

This study proved that the role played by mineral phases and surface complexation sites was very significant regarding the incorporation of heavy metals in the solid phase and their potential release. For the studied stormwater sediment sampled in Django Reinhardt infiltration basin, heavy metal total contents are quite high but release is quite limited. The model shows that in water heavy metals are mainly under the form of cation without

complexes; which renders these elements quite toxic because easier to assimilate for organisms. It can also be noted that the heavy loads of metals are not found necessarily in the mineral fraction but also in the organic compartment that plays a significant role. The study also shows that trace metals are quite sensitive to pH, and that the release may be boosted under very acid or basic conditions [28]. pH is then a parameter to monitor for a proper understanding of the fate of the heavy metals in stormwater sediments.

The proposed study used batch reactors to characterize elemental release due to change in pH conditions. The proposed approach remains static and could be advantageously completed with study under dynamic conditions, with for example the use of columns experiments. Dynamic flow is closer to reality but much more difficult to conduct. Regarding the modeling approach, some improvements can also be proposed. In this study, the impacts of dissolution kinetics were accounted for by limiting the quantity of mineral put into contact with the source of protons or alkalinity. It was assumed that only a part of the solid was allowed to dissolve, the rest being isolated from water and protons. It is important to bear in mind the complexity of the model, even when considering only equilibrium approaches. However, the implementation of kinetics is a necessary challenge to design a consistent model for heavy metal and major release. Ongoing studies aim at coding the kinetics of the dissolution processes, with the final aim to properly model element release on long term, which is necessary for a proper assessment of the risk related to heavy metal release on the long term.

5. Aknowledgements

The authors would like to thank Nathalie Dumont and David Lebouil (DEEP) and Myriam Hammada (LEHNA) for technical assistance and analytical analyses. The authors are grateful to the field observatory for urban water management (OTHU) and CNRS EC2CO for their logistic and financial support.

6. Bibliographie

[1] G. Chebbo, A. Bachoc, Characterization of Suspended Solids in Urban Wet Weather Discharges, Water Sci. Technol. 25 (1992) 171–179.

[2] M.C. Gromaire·Mertz, La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire - Caractéristiques et origines, Houille Blanche. (2000) 66–70. doi:10.1051/lhb/2000018.

[3] M. Legret, C. Pagotto, Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway, Sci. Total Environ. 235 (1999) 143–150. doi:10.1016/S0048-9697(99)00207-7.

[4] G. Nogaro, Influence des dépôts de sédiments fins sur le fonctionnement physique et biogéochimique des interfaces sédimentaires aquatiques : interactions avec les processus de bioturbation, Lyon 1, 2007. http://www.theses.fr/2007LYO10104 (accessed May 17, 2017).

[5] T. Winiarski, J.-P. Bedell, C. Delolme, Y. Perrodin, The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin, Hydrogeol. J. 14 (2006) 1244–1251. doi:10.1007/s10040-006-0073-9.

[6] H. Larmet, Mobilisation and transfer of Zn, Cd, Cu and bacterial colloids in infiltration basins : influence of hydrodynamical conditions, Theses, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00326617 (accessed May 17, 2017).

[7] S. Roger, M. Montrejaud-Vignoles, M.C. Andral, L. Herremans, J.P. Fortune, Mineral, physical and chemical analysis of the solid matter carried by motorway runoff water, Water Res. 32 (1998) 1119–1125. doi:10.1016/S0043-1354(97)00262-5.

[8] T.J. Pettersson, J. German, G. Svensson, Pollutant removal efficiency in two stormwater ponds in Sweden, in: Proc 8th Int. Conf. Urban Storm Drain. Syd. Aust. 30 August-3 Sept. 1999, 1999. http://swepub.kb.se/bib/swepub:oai:services.scigloo.org:47531?tab2=abs&language=en (accessed May 17, 2017).

[9] M. Bäckström, Particle trapping in grassed swales, in: 2001: pp. 391–398. http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=14174310 (accessed May 17, 2017).

[10] C. Färm, Accumulation of sediment and heavy metals in a storm-water detention pond, in: 2001: pp. 589–596. http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=14174139 (accessed May 17, 2017).

[11] C. Durand, Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial : origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques, Poitiers, 2003. http://www.theses.fr/2003POIT2287 (accessed May 17, 2017).

[12] A.-L. Badin, J.-P. Bedell, C. Delolme, Effect of water content on aggregation and contaminant leaching: the study of an urban Technosol, J. Soils Sediments. 9 (2009) 653–663. doi:10.1007/s11368-009-0128-3.

[13] A. El-Mufleh, B. Béchet, V. Ruban, M. Legret, B. Clozel, S. Barraud, C. Gonzalez-Merchan, J.-P. Bedell, C. Delolme, Review on physical and chemical characterizations of contaminated sediments from urban stormwater infiltration basins within the framework of the French observatory for urban hydrology (SOERE URBIS), Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (2014) 5329–5346. doi:10.1007/s11356-013-2490-3.

[14] P.-K. Lee, J.-C. Touray, P. Baillif, J.-P. Ildefonse, Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France, Sci. Total Environ. 201 (1997) 1–15. doi:10.1016/S0048-9697(97)84048-X.

[15] V. Ruban, Les sediments de l'assainissement pluvial routier et urbain : Caracterisation, risques pour l'environnement, traitement et valorisation, ETUDES Rech. Lab. PONTS CHAUSSEES - Ser. Sci. Environ. (2009). https://trid.trb.org/view.aspx?id=935854 (accessed May 17, 2017).

[16] B. Clozel, V. Ruban, C. Durand, P. Conil, Chemical and mineralogical assessment of the origin and mobility of heavy metals (Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, Cr) in contaminated sediments from retention and infiltration ponds, Appl Geochem. 21 (2006) 1781–1798.

[17] F. Bouchelaghem, A numerical and analytical study on calcite dissolution and gypsum precipitation, Appl. Math. Model. 34 (2010) 467–480. doi:10.1016/j.apm.2009.06.004.

[18] L. Gao, J. Chen, C. Tang, Z. Ke, J. Wang, Y. Shimizu, A. Zhu, Distribution, migration and potential risk of heavy metals in the Shima River catchment area, South China, Environ. Sci. Process. Impacts. 17 (2015) 1769–1782. doi:10.1039/C5EM00156K.

[19] M. Izquierdo, A.M. Tye, S.R. Chenery, Lability, solubility and speciation of Cd, Pb and Zn in alluvial soils of the River Trent catchment UK, Environ. Sci. Process. Impacts. 15 (2013) 1844–1858. doi:10.1039/C3EM00370A.

[20] X. Zuo, D. Fu, H. Li, Speciation distribution and mass balance of copper and zinc in urban rain, sediments, and road runoff, Environ. Sci. Pollut. Res. 19 (2012) 4042–4048. doi:10.1007/s11356-012-0907-z.

[21] J. Marsalek, W.E. Watt, B.C. Anderson, Trace metal levels in sediments deposited in urban stormwater management facilities, Water Sci. Technol. 53 (2006) 175–183. doi:10.2166/wst.2006.051.

[22] C. Drapeau, C. Delolme, V. Chatain, M. Gautier, D. Blanc, M. Benzaazoua, L. Lassabatère, Spatial and Temporal Stability of Major and Trace Element Leaching in Urban Stormwater Sediments, Open J. Soil Sci. 7 (2017) 347. doi:10.4236/ojss.2017.711025.

[23] J.G. Roessler, T.G. Townsend, C.C. Ferraro, Use of leaching tests to quantify trace element release from waste to energy bottom ash amended pavements, J. Hazard. Mater. 300 (2015) 830–837. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.08.028.

[24] D.G. Barceloux, D. Barceloux, Chromium, J. Toxicol. Clin. Toxicol. 37 (1999) 173–194.

[25] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, 2004. https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=SJ76COTm-nQC&oi=fnd&pg=PR15&dq=OMS+(2004)+-+Guidelines+for+drinking-water+quality.+World+Health+Organization.+Geneva.+3r+d+Ed.&ots=V7x0ncRaZf&sig=awsNz_vAOEfOOjK6_t9PP5_0Ihs (accessed June 20, 2017).

[26] B.J. Alloway, Heavy metals in soils Blackie Academic and Professional, Lond. UK. (1995).

[27] L. Sigg, W. Stumm, P. Behra, Chimie des milieux aquatiques, Chim. Milieux Nat. (2000). http://medias.dunod.com/document/9782100588015/Feuilletage.pdf (accessed April 10, 2017).

[28] V. Chatain, M. Benzaazoua, M.L. Cazalet, H. Bouzahzah, C. Delolme, M. Gautier, D. Blanc, C. De Brauer, Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder, Environ. Sci. Pollut. Res. 20 (2013) 51–59.

[29] H.A. Van der Sloot, A. Van Zomeren, J.J. Dijkstra, J.C.L. Meeussen, R.N.J. Comans, H. Scharff, Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters, in: Tenth Int. Waste Manag. Landfill Symp. Sard. Italy Rep. ECN-RX-05-164 Environ. Sanit. Eng. Cent. Cagliari Energy Res. Cent. Neth. Petten Www Ecn Nl, 2005. ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2005/rx05164.pdf (accessed April 26, 2017).

[30] H.A. Van der Sloot, D.S. Kosson, Use of characterisation leaching tests and associated modelling tools in assessing the hazardous nature of wastes, J. Hazard. Mater. 207 (2012) 36–43.

[31] D. Goutaland, Caractérisation hydrogéophysique d'un dépôt fluvioglaciaire : évaluation de l'effet de l'hétérogénéité hydrodynamique sur les écoulements en zone non-saturée, Villeurbanne, INSA, 2008. http://www.theses.fr/2008ISAL0018 (accessed May 17, 2017).

[32] L. Lassabatere, Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépot fluvio-glaciaire carbonate par l'introduction de geotextiles, Villeurbanne, INSA, 2002. http://www.theses.fr/2002ISAL0057 (accessed May 17, 2017).

[33] C. Gonzalez-Merchan, S. Barraud, J.-P. Bedell, Influence of spontaneous vegetation in stormwater infiltration system clogging, Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (2014) 5419–5426.

[34] P. Cannavo, L. Vidal-Beaudet, B. Béchet, L. Lassabatère, S. Charpentier, Spatial distribution of sediments and transfer properties in soils in a stormwater infiltration basin, J. Soils Sediments. 10 (2010) 1499–1509.

[35] M. Saulais, J.-P. Bedell, C. Delolme, Cd, Cu and Zn mobility in contaminated sediments from an infiltration basin colonized by wild plants: The case of Phalaris arundinacea and Typha latifolia, Water Sci. Technol. 64 (2011) 255–262.

[36] G.K. Glass, N.R. Buenfeld, Differential acid neutralisation analysis, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1681–1684.

[37] AFNOR CEN/TS 14429, Characterization of waste. Leaching behavior tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition., (2015).

[38] O. Peyronnard, D. Blanc, M. Benzaazoua, P. Moszkowicz, Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis: Part II: use of numerical simulation as

an aid tool for cementitious hydrates identification, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 501–509.

[39] D.L. Parkhurst, C. Appelo, others, User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, (1999).

[40] C.J. Engelsen, H.A. van der Sloot, G. Wibetoe, G. Petkovic, E. Stoltenberg-Hansson, W. Lund, Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 446–459. doi:10.1016/j.cemconres.2009.02.001.

[41] C.E. Halim, S.A. Short, J.A. Scott, R. Amal, G. Low, Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC, J. Hazard. Mater. 125 (2005) 45–61. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.05.046.

[42] C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, E. Tipping, Generic NICA−Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 958–971. doi:10.1021/es0258879.

[43] D.A. Dzombak, Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide, John Wiley & Sons, 1990.

[44] J. Namieśnik, A. Rabajczyk, The Speciation of Aluminum in Environmental Samples, Crit. Rev. Anal. Chem. 40 (2010) 68–88. doi:10.1080/10408340903153234.

[45] O.S. Pokrovsky, S.V. Golubev, J. Schott, A. Castillo, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO2: New constraints on CO2 sequestration in sedimentary basins, Chem. Geol. 265 (2009) 20–32. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.013.

[46] M. Gulmini, G. Ostacoli, V. Zelano, A. Torazzo, Comparison between microwave and conventional heating procedures in Tessier's extractions of calcium, copper, iron and manganese in a Lagoon sediment, Analyst. 119 (1994) 2075–2080. doi:10.1039/AN9941902075.

[47] M. Descostes, C. Beaucaire, F. Mercier, S. Savoye, J. Sow, P. Zuddas, Effect of carbonate ions on pyrite (FeS2) dissolution, Bull. Société Géologique Fr. 173 (2002) 265–270.

[48] N. Devau, E. Le Cadre, P. Hinsinger, B. Jaillard, F. Gérard, Soil pH controls the environmental availability of phosphorus: experimental and mechanistic modelling approaches, Appl. Geochem. 24 (2009) 2163–2174.

[49] B. Kim, M. Gautier, C. Rivard, C. Sanglar, P. Michel, R. Gourdon, Effect of aging on phosphorus speciation in surface deposit of a vertical flow constructed wetland, Environ. Sci. Technol. 49 (2015) 4903–4910.

[50] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, John Wiley & Sons, 2012. https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=NLV_yfulgkQC&oi=fnd&pg=PT14&dq=W.+Stumm,+J.J.+Morgan,+Aquatic+Chemistry,+John+Wiley+%26+Sons,+New+York,+USA,+1981&ots=cJ5Ubsd-KC&sig=bygqWCzHGp3c8l8LgJJcNiPU_J0 (accessed March 29, 2017).

[51] P. Tallberg, P. Tréguer, C. Beucher, R. Corvaisier, Potentially mobile pools of phosphorus and silicon in sediment from the Bay of Brest: Interactions and implications for phosphorus dynamics, Estuar. Coast. Shelf Sci. 76 (2008) 85–94. doi:10.1016/j.ecss.2007.06.003.

[52] B. Kim, M. Gautier, S. Prost-Boucle, P. Molle, P. Michel, R. Gourdon, Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment, Ecol. Eng. 71 (2014) 41–47.

[53] M.K. Jamali, T.G. Kazi, M.B. Arain, H.I. Afridi, N. Jalbani, G.A. Kandhro, A.Q. Shah, J.A. Baig, Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 1157–1164. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.071.

[54] G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet, Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation, Talanta. 53 (2001) 971–981. doi:10.1016/S0039-9140(00)00586-5.

[55] Y.-C. Qin, H.-X. Weng, Silicon release and its speciation distribution in the surficial sediments of the Pearl River Estuary, China, Estuar. Coast. Shelf Sci. 67 (2006) 433–440. doi:10.1016/j.ecss.2005.11.015.

[56] L. Scholes, R.B.E. Shutes, D.M. Revitt, M. Forshaw, D. Purchase, The treatment of metals in urban runoff by constructed wetlands, Sci. Total Environ. 214 (1998) 211–219. doi:10.1016/S0048-9697(98)00072-2.

[57] P.-K. Lee, Y.-H. Yu, S.-T. Yun, B. Mayer, Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments, Chemosphere. 60 (2005) 672–689. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.01.048.

[58] A. Kot, J. Namieśnik, The role of speciation in analytical chemistry, TrAC Trends Anal. Chem. 19 (2000) 69–79. doi:10.1016/S0165-9936(99)00195-8.

[59] S. Khaodhiar, M.F. Azizian, K. Osathaphan, P.O. Nelson, Copper, Chromium, and Arsenic Adsorption and Equilibrium Modeling in An Iron-Oxide-Coated Sand, Background Electrolyte System, Water. Air. Soil Pollut. 119 (2000) 105–120. doi:10.1023/A:1005109325539.

[60] B. Fulda, A. Voegelin, K. Ehlert, R. Kretzschmar, Redox transformation, solid phase speciation and solution dynamics of copper during soil reduction and reoxidation as affected by sulfate availability, Geochim. Cosmochim. Acta. 123 (2013) 385–402. doi:10.1016/j.gca.2013.07.017.

[61] D. Biondi, G. Freni, V. Iacobellis, G. Mascaro, A. Montanari, Validation of hydrological models: Conceptual basis, methodological approaches and a proposal for a code of practice, Phys. Chem. Earth Parts ABC. 42 (2012) 70–76. doi:10.1016/j.pce.2011.07.037.

[62] D.T. Van der Molen, J. Pintér, Environmental model calibration under different specifications: an application to the model SED, Ecol. Model. 68 (1993) 1–19.

Quatrième partie

Déchets miniers

Chapitre 1

Modélisation des processus de drainage minier : une étude sur phases pures - Article n° 3

Les activités minières produisent de grands volumes de résidus qui soulèvent des problématiques environnementales, sanitaires, socio-économiques et géotechniques. Cet article porte sur une étude de cas d'école d'un assemblage de phases pures représentatives des déchets miniers et particulièrement des phénomènes de Drainage Minier Acide (DMA) et de Drainage Neutre Contaminé (DNC). Il reprend pour une bonne partie la méthodologie appliquée précédemment aux sédiments urbains. Il se concentre particulièrement sur les processus de DMA et DNC et surtout sur la bonne représentativité de ces processus quant à la simulation des mécanismes prépondérants en conditions réelles et avec des matrices réelles.

Historiquement, l'application de la méthodologie devait être effectuée tout de suite sur un exemple réel de déchets miniers. Force est de constater qu'étant donné la complexité et la précision du modèle il était nécessaire de vérifier la bonne représentativité des processus avant de pouvoir l'appliquer sur des matrices réelles et polluées. Cet article a été écrit et a été soumis en 2018 au journal *Mine Water and the Environment*.

La pyrite et la calcite représentent les phases sulfurées et carbonatées représentatives des déchets miniers, qui jouent un rôle majeur et conditionnent les processus de drainages miniers. La pyrite, phase minérale soufrée la plus courante, peut contenir de nombreux éléments (Ag, As, Au, ... Te - Tellurium, Tl - Thallium, Zn), parfois des teneurs significatives. Or, ces processus de drainage, la dissolution des phases, les éléments mobilisés dépendent donc de ces proportions de phases sulfurées et carbonatées. Il existe des études sur la mobilisation des éléments par DMA, peu sur le DNC et aucune n'étudie jusqu'à la spéciation fine des éléments majeurs et traces métalliques mobilisés. C'est pourquoi il est nécessaire de développer ces connaissances afin de mieux gérer ces matrices polluées. Dans un premier temps, l'objectif de ce travail porte sur l'étude d'assemblages de phases pures pour comprendre le rôle joué par la dissolution de ces phases et la vérification de la bonne représentativité des phénomènes par le modèle géochimique afin de pouvoir l'appliquer sur des matrices réelles. Cet article présente une étude sur trois cas : assemblage de pyrite seule, assemblage de calcite seule et un assemblage de calcite et pyrite. La méthodologie appliquée combine une phase expérimentale de test de capacité de neutralisation acido-basique et une modélisation géochimique représentative.

Ces travaux ont mis en évidence la complexité de l'assemblage minéralogique dans un modèle géochimique et la non-additivité des phénomènes de dissolution. L'expérimentation du test ANC-BNC a été parfaitement représentée par le modèle et a permis de mettre en

évidence la bonne représentativité et la spécificité des différents drainages miniers (DMA et DNC). Les paramètres physico-chimiques, la mobilisation des éléments et leur spéciation expliquent parfaitement les différences entre les phénomènes et l'impact de la calcite sur la dissolution de la pyrite (R. Argane et al. 2016 ; Chandra et Gerson 2010).

Séparément, la pyrite et la calcite ont respectivement un pH d'équilibre dans l'eau pure d'environ 4,5 et 9. L'assemblage des deux phases se comportent différemment face à l'ajout de l'acide que les phases seules. L'addition d'acide conduit à la catalyse de la dissolution de la pyrite par la capacité neutralisante de la calcite. La dissolution de cette dernière fournit des ions CO_3^- qui permettent la stabilisation de la valeur du pH dans la zone basique. À ces valeurs de pH élevées, Fe^{3+} précipite sous la forme d'un hydroxyde de fer, ce qui permet la dissolution de la pyrite sans acidification de la solution. Ces mécanismes chimiques, impliqués à la fois dans le DMA et dans le DNC, soulignent le rôle crucial de la phase carbonatée sur la dissolution de la pyrite et des sulfures, et en particulier sur la spéciation des éléments mobilisés (Pérez-López et al. 2010). Ainsi, même si le *lixiviat* n'est pas acide, la pyrite peut se dissoudre, libérant ainsi potentiellement des éléments traces métalliques. Par conséquent, l'ajout de calcite n'est pas toujours suffisant pour atténuer entièrement le risque environnemental et sanitaire (Dold 2014). Cette approche analytique de l'association entre expérimentation et modélisation a permis une compréhension précise des différents mécanismes géochimiques.

Le code géochimique PHREEQC associé à cet article est présenté en Annexe B.

Impact of calcite on pyrite solubility and mine drainage: an investigation using pure phases and geochemical modelling

Clémentine Drapeau[1,2], Cécile Delolme[3], Clément Vézin[2], Denise Blanc[3], Thomas Baumgartl[4], Mansour Edraki[4], Laurent Lassabatère[2]

[1]DREAL, Auvergne Rhône-Alpes, Unité départementale du Rhône, 63 avenue Roger Salengro, 69100 Villeurbanne

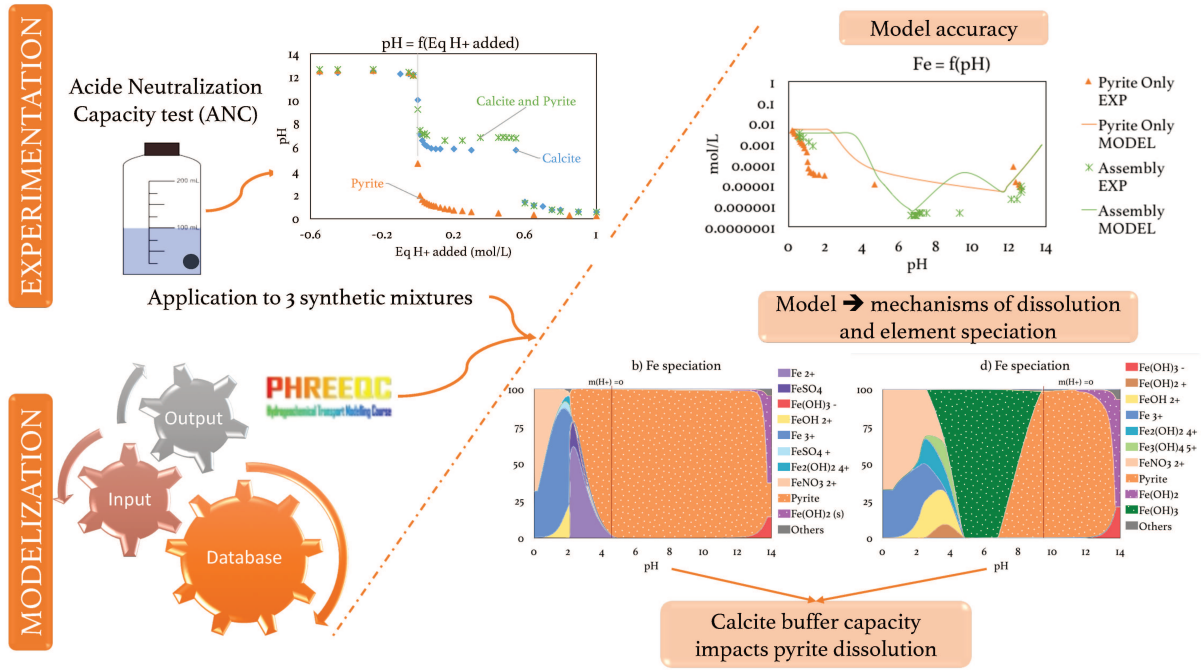
[2]Université de Lyon, UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés ; Université Lyon 1 ; ENTPE ; CNRS ; 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France

[3] Université de Lyon, INSA-Lyon, Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP), 7 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

[4]Sustainable Minerals Institute (SMI), Corner of College Rd and Staff House Rd, The University of Queensland, St Lucia QLD 4072, Australia.

Laurent Lassabatere: laurent.lassabatere@entpe.fr

Graphic Abstract



Abstract

Pyrite and calcite are mineral phases that play a major role in acid and neutral mine drainage processes. Despite knowledge of acid mine drainage and associated trace metal release processes, some questions remain regarding the dynamics of the interplay between calcite and pyrite and related consequences on drainage from mining waste. Consequently, this paper studies the solubilization of three mineral mixtures: calcite only (3 g); pyrite only (0.1 g), which is responsible for acid mine drainage (AMD), and an assemblage of pure calcite and pyrite ($CaCO_3$: 3 g, FeS_2: 0.1 g) representing the case of carbonated wastes responsible for neutral drainage. Acid-base neutralization capacity (ANC-BNC) experiments and a geochemical modelling approach using the PHREEQC software were carried out on the three mixtures to characterize main element release and mineral solubilization as a function of pH (entire pH range: 1<pH<13). Such experiments on pure mineral phases have never been carried out previously. The results identify different values of pH that favour the dissolution of pyrite: pH=2 in a pyrite only environment and pH=7 when pyrite coexists with calcite. The neutral conditions can be explained by the buffering capacity of calcite, which allows iron hydroxide precipitation.

Keywords: Pyrite; Calcite; pH; Speciation; Geochemical modelling

Highlights :

1) Calcite has a direct impact on the pH of pyrite dissolution.
2) The ratio of calcite to pyrite content impacts pyrite dissolution.
3) A combination of experiments and modelling helps to identify the main dissolution processes controlling mine drainage processes.

1. Introduction

Mining and mineral processing activities produce large volumes of by-products known as "mining waste." The impacts of tailings ponds and waste rock piles can potentially lead to serious environmental, health, socio-economic and geotechnical issues (Wolkersdorfer and Bowell 2004; Hakkou et al. 2008; Azam and Li 2010; Khalil et al. 2013; Othmani et al. 2015; Argane et al. 2016). Responsible mining activities demand sustainable management of mineral mine waste. Primary objective is the reduction of waste production, followed by recycling and reusing waste as much as possible (Yilmaz 2011). Remediation is considered as the last resort for managing the impacts of mining waste. In any case, it is necessary to understand and predict the geochemical processes underlying elemental release (major and trace) from mining waste. Pyrite and calcite are mineral phases that play a major role in two mine drainage processes: acid mine drainage (AMD) (Singer and Stumm 1970; Morin and Hutt 2001) and contaminated neutral drainage (CND) (Lapakko et al. 1997; Bussiere 2007; Plante et al. 2011a). According to literature, pyrite dissolution is catalyzed by ferric oxidation acidifying the solution, also described as AMD process. Contaminated neutral drainage may occur when sulfide oxidation is weak or when neutralization is strong enough (Benzaazoua et al. 2004; Heikkinen et al. 2009).

In most investigations of closed mines, high concentrations of trace metals and sulfates were mobilized by leaching from tailings (Benvenuti et al. 1997; Shu et al. 2001). Under these conditions, effluents are generated and some toxic metals and metalloids, such as Ni, Zn, Co, As, and Sb, may be solubilized (Lapakko et al. 1997; Argane et al. 2016). In both drainage situations (AMD or CND), pyrite and other mineral phase dissolutions pose a crucial environmental problem (Dold 2014). Pyrite is the most common sulfur-containing mineral phase. It may contain many trace elements (Ag, As, Au, … Te – Tellurium, Tl – Thallium, Zn), and at times in significant concentrations (e.g. up to 10% for arsenic) (Abraitis et al. 2004). Although in theory drainage processes, dissolution phases and element release are known to depend on pyrite/calcite ratios, no study is known to have clearly specified the impacts of both phases on solute leaching and speciation.

There are many examples in literature addressing major and trace element release during AMD processes, but most studies rely on bulk measures of AMD processes, and very few have investigated element release over the whole range of pH (Halim et al. 2005; Peyronnard et al. 2009; Engelsen et al. 2009). Many papers are based on experimental characterization of the properties of mining wastes. Some present the role of calcite phase on leachate pH, near 6 unit values (Lapakko et al. 1997; Argane et al. 2016). Some of these highlight the impact of carbonate phases on geochemical mechanisms of pyrite dissolution, particularly precipitation of iron hydroxides (Tiruta-Barna 2008; Pérez-López et al. 2010; Coussy et al. 2011). However, speciation of soluble major and trace elements is rarely characterized. Often experimental, studies focus on kinetic and total release of trace elements (Singer and Stumm 1970; Dold 2014; Simate and Ndlovu 2014; Argane et al. 2016). It is argued that the carbonate phase is not sufficient to limit the release of elements, even if the leachate is not acidic (Lapakko et al. 1997; Argane et al. 2016). Indeed, carbonate mining waste has low acidity generation potential. Thus, there is some uncertainty in regard to its classification, management and reuse, in contrast to AMD (Morin and Hutt 2001). It is important to identify this aspect even more precisely and to introduce element speciation to fully understand the geochemical mechanisms involved. Before working on real matrices of complex nature such as mining waste, it appears necessary to firstly focus on representative mixtures of pure phases and thus facilitating the identification of the processes.

The first goal of our study is to identify the impacts of calcite on pyrite dissolution (specific or joined), buffer capacity and release/speciation of major elements with the final aim to understand their role in real complex mineral assemblages. The proposed methodology consists of an association between experimentation and geochemical modelling. The experimental part relies on Acid Neutralization Capacity and Basic Neutralization Capacity (ANC/BNC) titrations. These experiments consist of measuring buffer capacity and element release when the matrix is placed in contact with an acid or base. The geochemical modelling allows for the identification of geochemical processes and mechanisms, particularly through access to all geochemical information for each model step iteration (e.g., element speciation, physicochemical parameter, solid phase quantity). These numerical data supplement the intensive experimental work and avoid intensive and cumbersome experimental procedures such as sequential extractions (SSE). SSE are known to be expensive and time-consuming and to provide element partition into exchangeable, reducible, oxidizable, residual, carbonate, organic matter fractions that are not necessarily well representative of the real element speciation in the solid phase (Jamali et al. 2009; Zuo et al. 2012). The type of geochemical modelling proposed in this work produces an adequate model that correctly represents the experimental element release and buffer capacity and provides relevant insight on the role pyrite and calcite play for element release.

2. Materials and methods

2.1. Acid and Base Neutralization Capacity (ANC-BNC)

The acid and base neutralization capacity tests characterize the physicochemical stability and buffer capacity of a solid phase when placed in contact with a source of acid or base. ANC/BNC titrations were conducted according to the European standard NF EN 14429 (AFNOR CEN/TS 14429 2015), developed by the European committee for standardization (*Comité Européen de Normalisation*, CEN), and previous studies applied to different matrices (Glass and Buenfeld 1999; Peyronnard et al. 2009; Coussy et al. 2011). The solid phase is suspended in a solution with different contents of acid and base, using HNO_3 and NaOH solutions at 5 mol/L, to cover the entire pH range.

The experimental protocol is divided into four steps: i) pre-study, with simple titration to estimate the amount of acid and base to be introduced to cover the whole range of pH, ii) batch preparation using a solid/liquid *ratio* of 1/10, iii) mechanical stirring for 48 h, and iv) measurement, after filtration at 0.45 µm. Leachate measurements include physicochemical parameters (pH: -*Fisher Scientific*-, conductivity: -*sensION*+ *Hach*-, and oxidation-reduction potential: -*IntelliCAL MATC101 Hatch*-) and the content of major elements in solution (ICP-AES: Ca, Fe and S). According to the norm, pH was also measured during batch preparation (t=0 h) and after 44 h of mechanical stirring (t=44 h).

Calcite (calcium carbonate, *Sigma-Aldrich*) and pyrite (iron disulfide, *Aldrich*) solid phases were chosen for the ANC/BNC titrations. Extra pure sea sand (siliceous sand), SiO_2 (*Fisher Chemical*), was chosen as the background solid phase. Three different types of solid phases were tested as follows: 1) calcite in siliceous sand, 2) pyrite in siliceous sand and 3) a calcite/pyrite assemblage in siliceous sand. The compositions of the three synthetic mixtures were fixed as follows: 1) 3 g of calcite and 7 g of SiO_2; 2) 0.1 g of pyrite and 9.9 g of SiO_2; and 3) 3 g of calcite, 0.1 g of pyrite and 6.9 g SiO_2. The mixtures n°2 and n°3 can be considered as representative of standard mining wastes that lead to acidic mine drainage and neutral contaminated mine drainage, respectively (Coussy et al. 2011; Argane et al. 2016). These solid matrices (10g) were put into contact with 100mL of solution into vessels of 250

mL volume. The pH variation is plotted as a function of the amount of acid and base added as follows: pH=f(Eq H^+). Eq H^+ is the amount of H^+ ions added, and it is a negative value when OH^- is added. For each type of solid phase tested, 24 batches were carried out. Element release is then plotted as a function of pH.

2.2. Geochemical modelling

The geochemical modelling was implemented using PHREEQC software (*Interactive version alpha 3.1.2.8538, of USGS, United States Geological Survey*). This makes it possible to conceptually represent the experiments. PHREEQC, based on a deterministic approach, proposes a reaction model. All chemical reactions and related equations are resolved by PHREEQC numerical tools (Parkhurst et al. 1999). The reference database *llnl* (*Lawrence Livermore National Laboratory*) was used as it has many mineral phases implemented. The geochemical modelling was used to fit the ANC/BNC titrations and thus test several hypotheses on the geochemical processes and speciation element release (Chatain et al. 2013). Several scenarios were tested regarding the amounts of mineral phases involved in reactions and the phases expected to form following the dissolution of the original mineral assemblages.

The modelling methodology was inspired from previous studies carried out on urban stormwater sediments (Halim et al. 2005; Peyronnard et al. 2009; Engelsen et al. 2009). There were three steps: i) estimating the mineral and gaseous phases that were present or able to precipitate (literature review study and inverse modelling) (Van der Sloot et al. 2005), ii) direct modelling of the addition of the acid/base amounts, and iii) identifying and quantifying the phases and comparing them to the experimental results. Steps ii) and iii) were repeated until a model close to the experiment results was identified. This methodology helped to represent the calculated chemical elements speciation as a function of pH. In this study, only the final model was presented, although it resulted from a large number of models (~ 100 models for calcite and pyrite alone and 200 models for the assemblage).

Table 1 : Mineral and gas contents of the three synthetic mixtures: 1) calcite only, 2) pyrite only, 3) assemblage

Phases	*Dissolution equation*	*Solubility constat Log_K*	*Initial contents (mol/L) / partial pressure (atm)* 1)	2)	3)
Mineral phases					
Calcite (DO[1])	$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.8487	0.28475	-	0.28475
Foshagite	$Ca_4Si_3O_9(OH)_2{:}0.5H_2O + H^+ = 3\ SiO_2 + 4\ Ca^{2+} + 5.5\ H_2O$	65.9210	0	-	0
Pyrite (DO)	$FeS_2 + H_2O = 0.25\ H^+ + 0.25\ SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75\ HS^-$	-24.6534	-	0.0047	0.0032
Quartz (DO)	$SiO_2 = SiO_2$	-3.9993	1.165	0.016478	0.0114839
Gypsum	$CaSO_4{:}2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\ H_2O$	-4.4823	-	-	0
$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2 + 2\ H^+ = Fe^{2+} + 2\ H_2O$	13.9045	-	0	0
$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3 + 3\ H^+ = Fe^{3+} + 3\ H_2O$	5.6556	-	0	0
Gaz phases					
Ar(g)	$Ar = Ar$	-2.8587		0.0934	
CO2(g)	$CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	-7.8136		0.00037	
N2(g)	$N_2 = N_2$	-3.1864		0.78084	
O2(g)	$NO_2 + 0.5\ H_2O + 0.25\ O_2 = H^+ + NO_3^-$	8.3673		0.002067	

[1]DO : Dissolve only : Don't permit to precipitate in the model.

The modelled system was defined by the solid and gaseous phases and their initial contents, the amounts of base or acid added to the system and the list of phases that are not initially in the mixture but were expected to form (from a thermodynamic point of view). For the gaseous phase, as the batches were opened during the experiment to avoid over-pressurization and risk of explosion, the batch reactors were considered as partially opened. The gaseous phase in the model was represented with a constant volume and a very low partial pressure of CO_2 to mimic the leakage of CO_2 during the opening of the batch reactors. The phases that were allowed to precipitate

include gypsum, foshagite (Bouchelaghem 2010), and iron oxides ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$) (Chandra and Gerson 2010).

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical parameters

Figure 1a illustrates the difference in the buffer capacity between the three types of silica assemblies. Indeed, the pH curve for the pyrite only case has a very low buffering capacity (approximately pH=2). Buffering capacity is revealed by the stabilization of pH, despite the addition of acid or base. In contrast, pH curves for calcite only and the assemblage reveal an important buffer zone between 0.05 mol H^+ and 0.55 mol H^+ added, corresponding to pH=6. This can be directly explained by the buffer capacity of calcite (see also below).

The variation in redox potential as a function of pH is similar among the three mixtures in terms of both extreme values and slopes (Figure 1b). However, the decrease in redox potential, which is characteristic of pyrite oxidation, is more significant for pyrite only than for the assemblage. This shows the impact of calcite on the system and the effect of pyrite dissolution on the redox potential. Indeed, according to the literature, dissolution pyrite impacts redox potential, but to a lesser extent in the presence of calcite (Evangelou et al. 1998; Descostes et al. 2002).

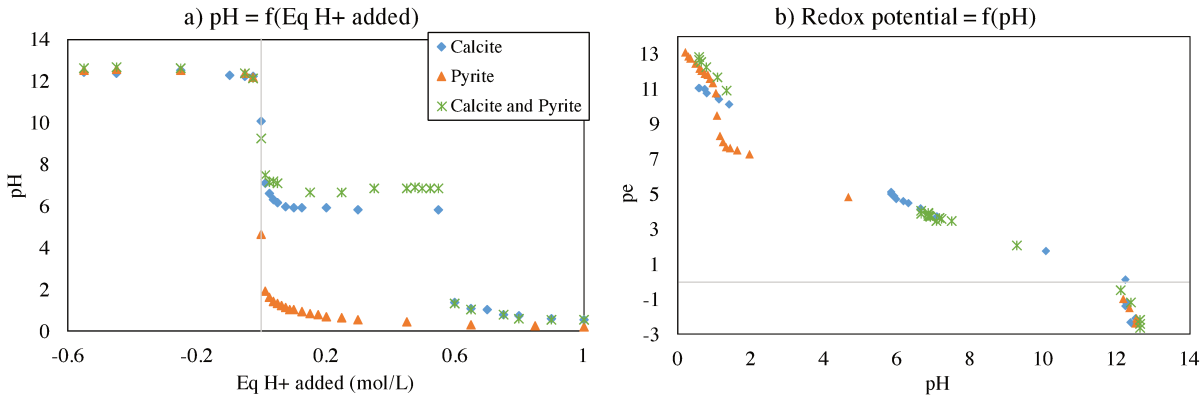


Figure 1: pH and redox potential of the three synthetic mixtures: calcite only, pyrite only and the assemblage, the vertical line indicates the point of equilibrium with pure water.

The pH variation between t=44 h and t=48 h was low for all of the mixtures (data not shown here): 0.17 pH units for calcite only, 0.08 pH units for pyrite only and 0.24 pH units for the assemblage. Consequently, we considered that the thermodynamic equilibrium had been reached, which justifies the use of the geochemical model PHREEQC based on chemical equilibrium. Table 2 presents the percent of the maximum element. This highlights that pyrite dissolution was not complete. This finding is consistent with literature: the pyrite dissolution kinetics are very slow (suspension equilibrium time is 300 h) (Bonnissel-Gissinger et al. 1998), which means that only a fraction of pyrite will dissolve instantaneously. To account for this fact, the initial amount of pyrite allowed to react in the batch reactors was reduced in the model.

Table 2: Contents of release elements in solution, as a function of mixture and pH area

	Calcium release		*Fer release*		*Soufre release*	
Acidic area	Alone 97%	Assemblage 99%	Alone 45%	Assemblage 25%	Alone 52%	Assemblage 37%
Basic area	Alone <1%	Assemblage <1%	Alone <1%	Assemblage <1%	Alone 6%	Assemblage 11%

3.2. Modelling of mineral phase dissolution

Figure 2 shows the experimental data along with the modelled data for pH and redox potential for the three solid assemblages. The ANC/BNC titrations were well represented with the initial conditions and chemical reactions selected in the geochemical model.

The pH curve of calcite only has three distinct areas (Figure 2a): (i) basic, (ii) buffer and (iii) acidic. In the basic area, the curve reaches an asymptote, at approximately pH=12. This is indicative of the presence of quartz. The 48 h of mechanical stirring was sufficient to initiate quartz dissolution (Crundwell 2014). The same trend was observed for the three types of solid phases. The pH buffered zone is situated at approximately pH=6 (Figure 2a), which is the buffer capacity of calcite for open systems (Morse and Arvidson 2002; Pokrovsky et al. 2009). The dissolution of calcite consumes protons. This pH range is important because it represents the range of natural waters (Stumm and Morgan 2012). In the acidic area, the calcite was completely dissolved. After 0.55 mol/L of acid was added, the pH curve decreased sharply until it reached the asymptote at approximately pH=1.

The redox potential of calcite decreased linearly when the pH increased (Figure 2b). According to literature, these parameters are interdependent: an increase in pH is accompanied by a decrease in the redox potential (pe). This linearity was related to the low redox reactivity of calcite (Sigg et al. 2000). The modelling is satisfactory with an accurate simulation of trends, despite the observed difference between observations and the simulation.

For pyrite only, the pH curve shows no buffer capacity (Figure 2c). Indeed, pyrite strongly acidified the solution: when [Eq H^+]=0, the pH value is 4.65. According to literature, pyrite dissolution in oxidizing environments occurs in several steps: i) oxidation of sulphides (Equation (1)), and ii) oxidation of ferrous ion to ferric iron (Equation (2)), which is kinetically limiting (Garrels and Thompson 1960; Stumm and Morgan 2012). These reactions are self-catalyzed by the direct oxidation of pyrite by ferric iron (Equation (3)) for pH<3.5. This is the predominant reaction in the AMD process. It is this reaction which strongly acidifies the solution through its large production of protons (Williamson and Rimstidt 1994).

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + 1/4\ O2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2\ H_2O \quad (2)$$

$$FeS_2 + 14\ Fe^{3+} + 8\ H_2O \rightarrow 15\ Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 16\ H^+ \quad (3)$$

The redox buffer capacity of pyrite is more significant than that of calcite only with a larger drop of pe with pH for pyrite (Figure 2d versus 2b). The difference of modelled to measured pe demonstrates the oxidative impact of pyrite dissolution, mainly through reaction (1), which has been represented by the model (Sigg et al. 2000).

The curve of the calcite and pyrite assemblage shows a pH evolution similar to that of calcite only (Figure 2e). The pH, stable at approximately pH=6, can be associated with the buffer capacity of calcite. The same content of acid (0.55 mol/L) was required to complete the calcite dissolution and the pH decrease. The potential redox curve is similar to that of pyrite only, in terms of shape. However, there is a shift of the step change from pH~2 for pyrite only to approximately pH~8 for the assemblage (Figure 2f). Such a shift supports the hypothesis of the impact of calcite on pyrite dissolution and the related effects on pH and pe. The model displays this impact in more detail (Figure 3). Indeed, the pyrite phase is expected to dissolve completely at pH=7 in the assemblage, whereas the

pyrite phase is expected to dissolve completely only at pH=2 in pyrite only. Furthermore, even in contact with pure water (Figure 3, gray line), pyrite dissolves less when it is the sole mineral than when it is in the assemblage.

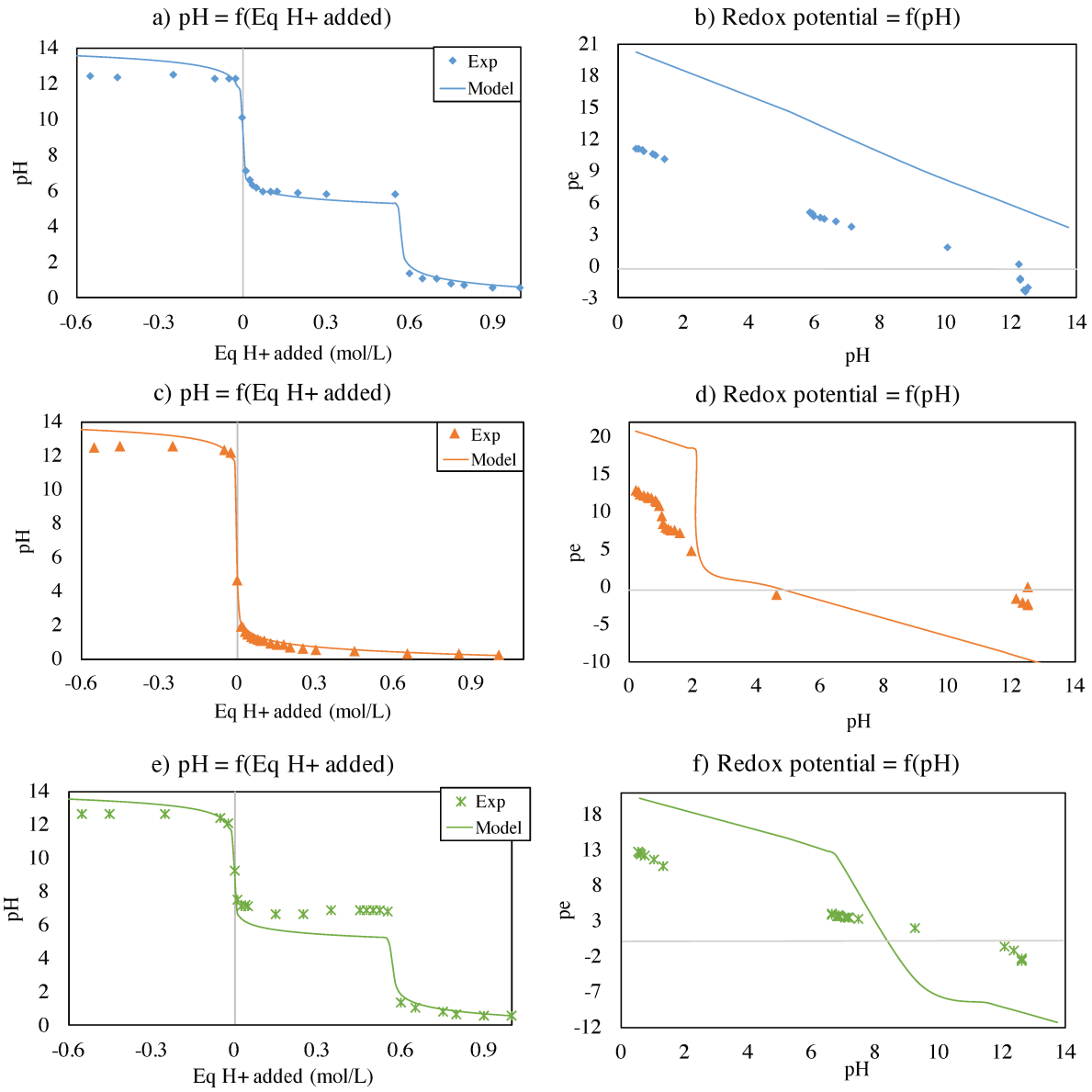


Figure 2: pH as a function of H+ equivalents added for calcite (a), pyrite (c) and the assemblage (e) and redox potential pe as a function of pH for calcite (b), pyrite (d) and the assemblage (f), the vertical line indicates the point of equilibrium with pure water

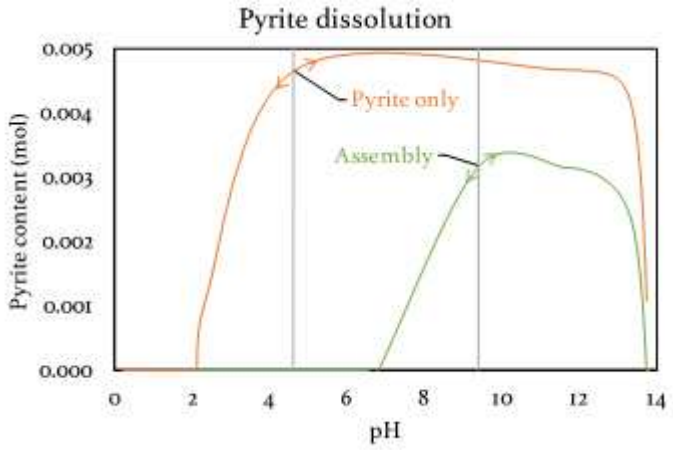


Figure 3: Impact of calcite on pyrite dissolution, the arrows indicate the direction of addition or depletion of protons, the vertical line indicates the point of equilibrium with pure water.

3.3. Solubility and speciation of elements

In the following, we investigate the elemental release for calcium (provided by the dissolution of calcite), iron and sulfur (provided by the dissolution of pyrite). The characterization and modelling of their release helps in identifying the phases that dissolve and potentially forms, i.e. the processes of geochemical evolution of these assemblages.

Calcium

The curve of soluble calcium (Figure 4a) shows a maximum content at an acidic pH. Approximately 0.29 mol/L of calcium was released at pH<6, representing 97% of the initial calcium introduced with the calcite (Table 2). This finding confirms the hypothesis that the buffer capacity of the solid phase of calcite results from calcite dissolution. The fast kinetics of calcite dissolution explains the significant content of calcium release (Sjöberg and Rickard 1984; Bouchelaghem 2010). Figure 4b shows the modelled calcium speciation as a function of pH. Soluble calcium was mainly in the form of Ca^{2+} (approximately 60%) and $CaNO_3^+$ (approximately 40%), due to the addition of HNO_3 for the acidification of the solution. In the basic area, calcium was scarcely released to an extent of less than 1% (Table 1).

There are few differences between calcite only and the assemblage regarding calcium release and speciation (Figure 4c and d). At an acidic pH, 99% of the calcium introduced initially was solubilized (see Table 2 for the assemblage). However, the gypsum phase ($CaSO_4$) precipitated at 4<pH<8, without any significant effect on calcium release, given the small amount of precipitated $CaSO_4$.

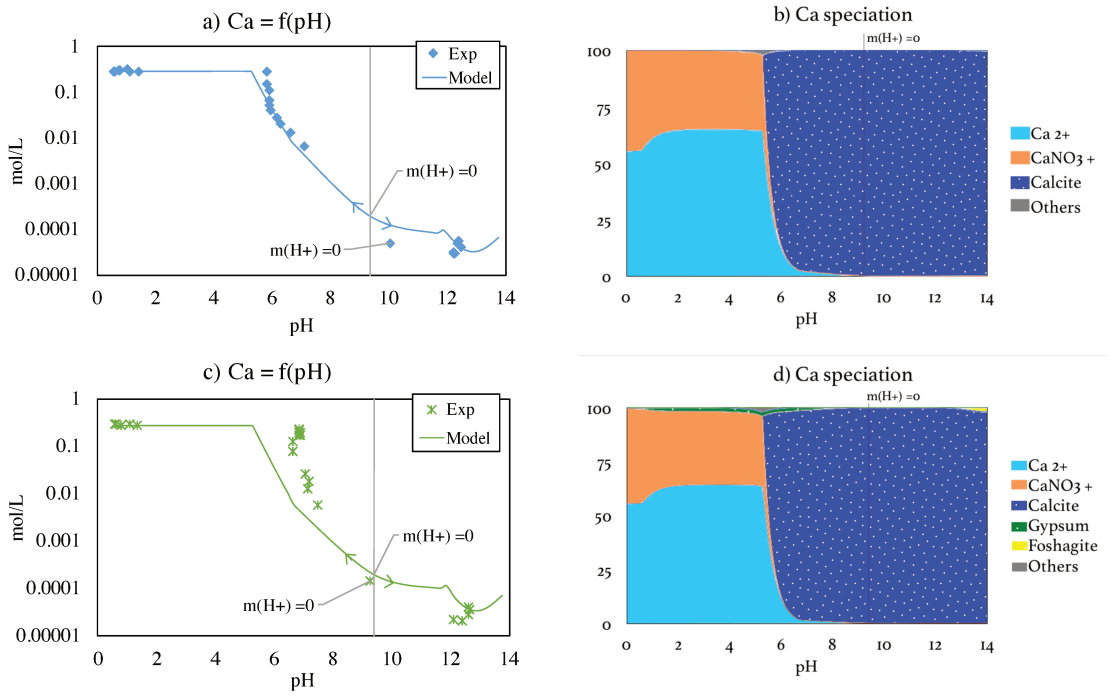


Figure 4: Total experimental soluble contents and modelled speciation of calcium as a function of pH; calcite only (a and b) and assemblage (c and d), the arrows indicate the direction of addition or depletion of protons, the vertical line indicates the point of equilibrium with pure water.

Iron

Figure 5 shows the soluble contents and the modelled speciation curves of iron with pH for the pyrite only (a and b) and for the assemblage (c and d). Between the two cases, the variations in solubility with pH have similar trends. However, the modelled speciation is quite different. For pyrite only, iron speciation represented the reaction sequence described previously (equations (1-3)). Indeed, iron in solution was mainly in the form of ferrous iron. This mechanism demonstrates the importance of O_2 (g) and the catalytic oxidant impact of ferric iron (Singer and Stumm 1970; Moses and Herman 1991). Once the pyrite phase had completely dissolved, the iron in solution was mainly in the form of ferric iron. On the other hand, speciation of iron for the assemblage was different. Indeed, ferrous iron no longer appeared. The pyrite phase completely dissolved at pH<7 with the precipitation of iron hydroxide mineral ($Fe(OH)_3$). According to the literature, when pH>3.5, the oxidation of ferric iron and ferrous iron is important and iron hydroxide precipitates, as follows (Garrels and Thompson 1960; Singer and Stumm 1970; Bonnissel-Gissinger et al. 1998):

$$Fe^{3+} + 3\ H_2O \leftrightharpoons Fe(OH)_{3(s)} + 3\ H^+ \qquad (4)$$

The model confirmed the impact of the carbonate phase on sulfur dissolution. Thus, when a carbonate buffers the solution up to the 3.5 pH value, the ferric iron does not act as an oxidant. Meanwhile, the precipitation equation of $Fe(OH)_{3(s)}$ (Equation (4)) acidified the solution but the calcite dissolution compensated for it, leading to a stabilization of pH over 3.5 (Evangelou et al. 1998). This also explains the impact on redox potential; the step change shifted and was softer because the ferric iron no longer played its oxidation role.

According to the results detailed in Table 2, iron was released very little under basic conditions; less than 1% in both studies. Conversely, in the acidic area, iron was released in solution at a rate of 45% for pyrite only and 25%

for the assemblage. These results support the chemical mechanisms previously outlined. Indeed, in a carbonaceous environment, the $Fe(OH)_{3(s)}$ precipitation (Equation (4)) decreased the iron content in solution.

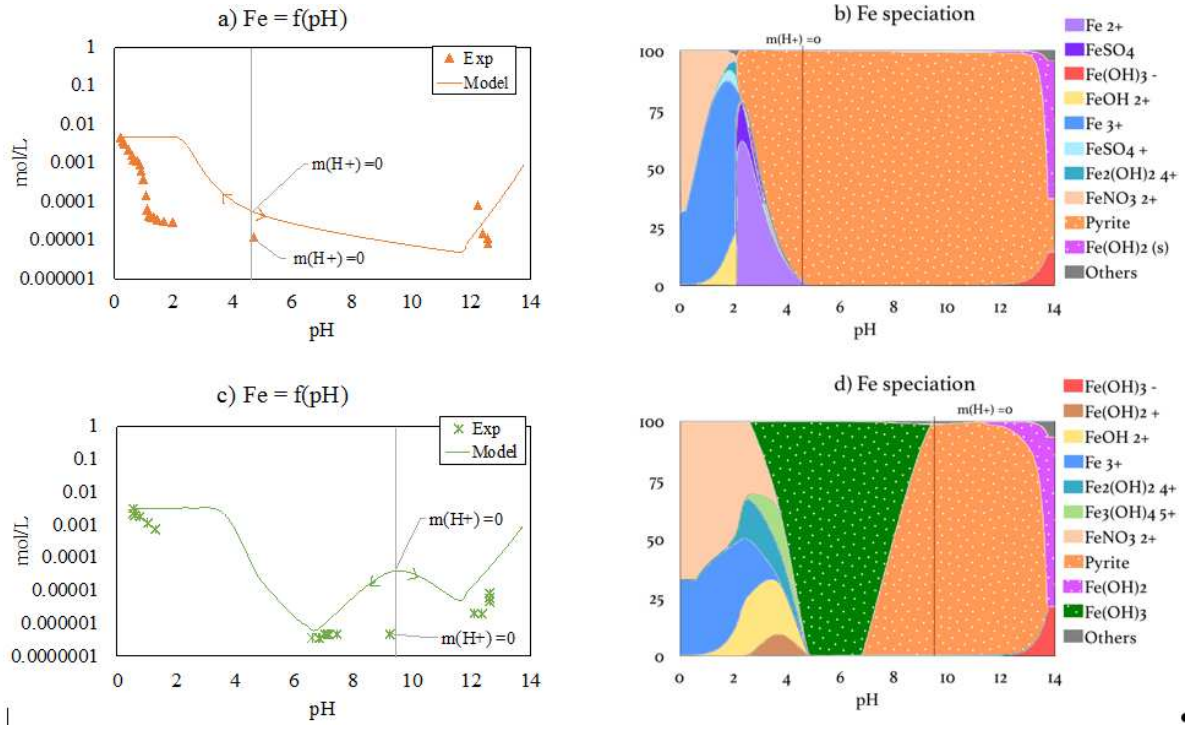


Figure 5: Total experimental soluble contents and modelled speciation of iron as a function of pH; pyrite only (a and b) and assemblage (c and d), the arrows indicate the direction of addition or depletion of protons, the vertical line indicates the point of equilibrium with pure water.

Sulfur

The solubility and speciation curves of sulfur are different between pyrite only and the assemblage (Figure 6a *vs* c and b *vs* d). In both cases, sulfur was mainly in the form of SO_4^{2-}, then in the form of HSO_4^{3-} when pH<3. According to the literature, this results from the addition of protons and the acid-base properties of sulfur (Bonnissel-Gissinger et al. 1998). Moreover, the model supports the results from the experiments with varying anion concentrations (SO_4^{2-}) (Bonnissel-Gissinger et al. 1998). For the assemblage, the precipitation of gypsum considerably reduced the release of sulfur in the acidic area, despite the complete dissolution of pyrite. Similar to iron, these results highlighted pyrite dissolution at alkaline pH values, more than calcite dissolution, which buffers the solution.

In the basic area, the leaching of sulfur was significant (Table 2) with 6% for pyrite only versus 11% for the assemblage. No sulfur-containing mineral precipitated under these pH conditions (Figure 6b and c). In the acidic area, sulfur was also released as follows: 52% for the pyrite only test, and 37% for the assemblage test. Again, these results support the mechanisms previously presented and are in agreement with the literature (Bonnissel-Gissinger et al. 1998).

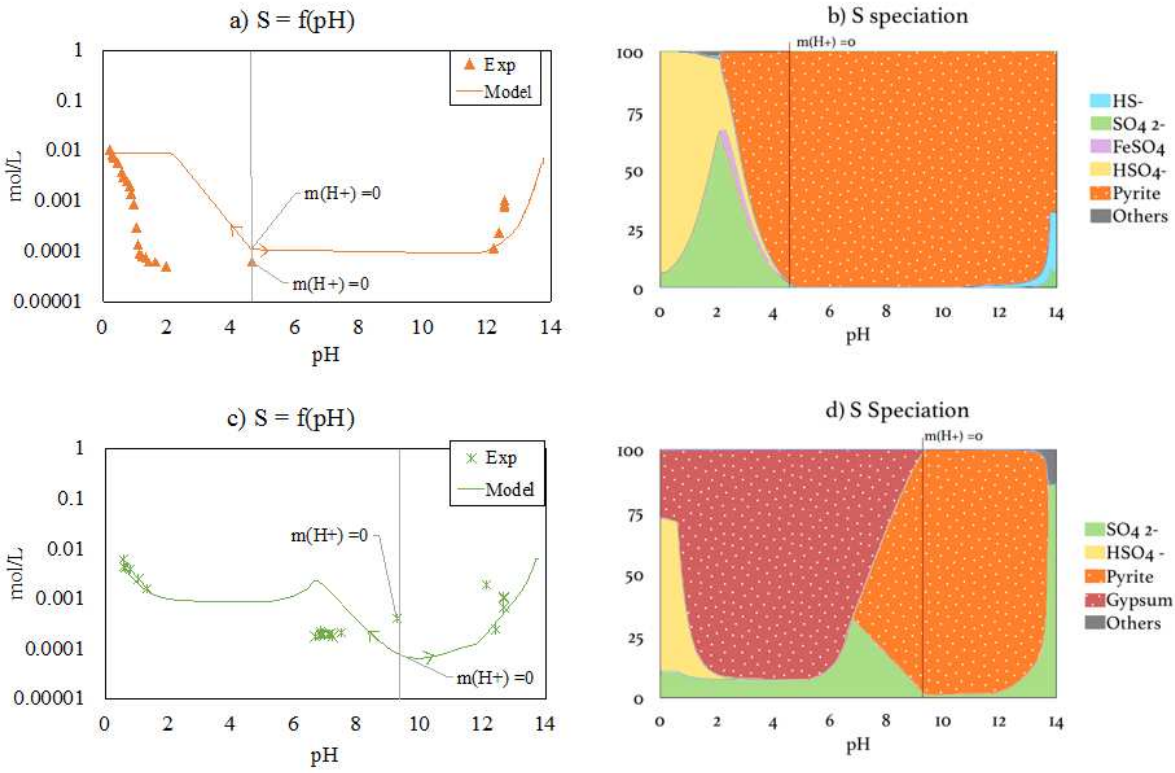


Figure 6: Total experimental soluble contents and modelled speciation of sulfur as a function of pH; pyrite only (a and b) and assemblage (c and d), the arrows indicate the direction of addition or depletion of protons, the vertical line indicates the point of equilibrium with pure water.

4. Discussion

Our results clearly show that the carbonate phases buffer the solution and modify pyrite dissolution, without preventing it. The mechanism of neutralization of sulfuric acid by calcite may be modelled by considering the following equation, as suggested by Lapakko et al. (1997).

$$2\ CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- + SO_4^{2-} \qquad (5)$$

This mechanism was particularly well represented by the model and the modelled results of sulfur speciation (Figure 6d). Indeed, unlike for the test pyrite only, in the assemblage test, HSO_4^- did not appear in solution before pH<2, at the beginning of the gypsum dissolution. For pH>2, HOS_4^- was transformed by the buffering capacity of the carbonate phase into SO_4^{2-}. Modelling and the speciation provided an important understanding of mechanisms involved in geochemical evolution of the assemblage of pyrite and calcite.

Thus, the proposed geochemical model in this paper reported satisfactorily the complexity and interdependence between dissolution of the mineral phases. Figure 7 presents these complex and essential aspects of pyrite dissolution, dependent on acid-base conditions and thus the presence of calcite. Whatever the acid-base conditions, oxygen allows pyrite dissolution to begin. This results in the production of ferrous iron and acid (reaction 1). The ferrous iron is then oxidized to ferric iron through oxygen and a proton (reaction 2). Depending on the environmental conditions, the following reactions are different. In very acidic conditions (pH<3.5), ferric iron and water allow for pyrite dissolution. Ferrous iron and many protons are produced (reaction 3). It is this quantity of protons which strongly acidifies the leachate and causes acid mine drainage. The pyrite dissolution can be very

important because, when the first oxidation starts, it is auto-catalyzed because of the ferric iron (reaction 3). In more basic conditions (pH>3.5), the iron hydroxide precipitation ($Fe(OH)_3$) dissolves the pyrite phase, without Fe^{2+}/Fe^{3+} saturation. However, because reactions 1 and 3 produce protons and SO_4^{2-}, a mineral phase with a high buffer capacity is required to maintain pH>3.5, causing the contaminated neutral drainage. The carbonate dissolution provides CO_3^{2-} which can stabilize the pH above 3.5.

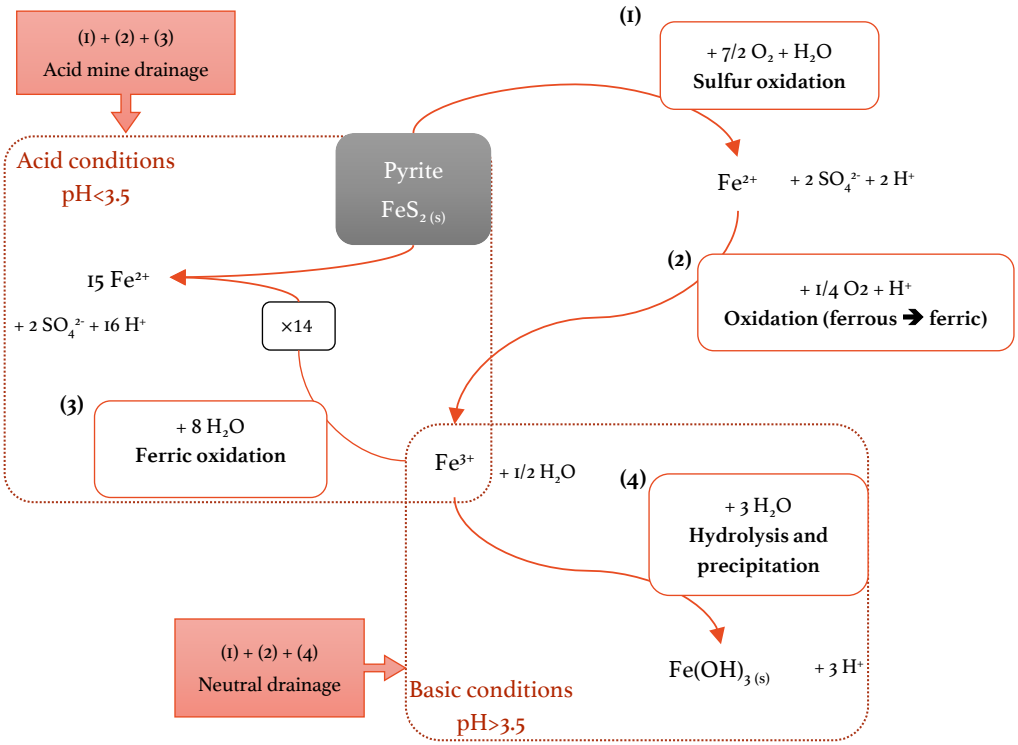


Figure 7: Different processes of pyrite dissolution as a function of pH (Singer and Stumm 1970; Deutsch and Siegel 1997; Evangelou et al. 1998; Descostes et al. 2002; Pérez-López et al. 2010; Plante et al. 2011b; Argane et al. 2016), the arrows indicate the direction of addition or depletion of protons, the middle of the segment between the arrows being the point of equilibrium with pure water.

This paper based its conclusions on experimental data that were obtained for specific proportions of calcite and pyrite. However, depending on the mining waste, these contents may vary. The geochemical model employed to fit our experimental data, was used to predict pyrite dissolution for several scenarios. Figure 8 proposes pyrite dissolution as a function of pH for different values of the ratio between calcite and pyrite contents: 1/100, 1/10, 1, 10, 100. Note that our experimental results were obtained for a ratio of 88. A very small content of calcite had little influence on pyrite dissolution and pH in pure water (see cross in Figure 8 ($m(H^+)=0$)). As soon as 1/10 calcite was introduced, the pH in pure water reached a value of 9.3. The calcite phase took the lead. When the calcite content increased, the dissolution of pyrite was complete at an increasingly alkaline pH: pH=2 for 1/100 test, pH=3 for 1 test. For rations greater than 10, similar impacts of calcite on pyrite dissolution were observed with complete dissolution at pH ~ 6.5. A sufficient content of calcite is necessary to buffer the solution as pyrite dissolution produces considerable acidity (Figure 7).

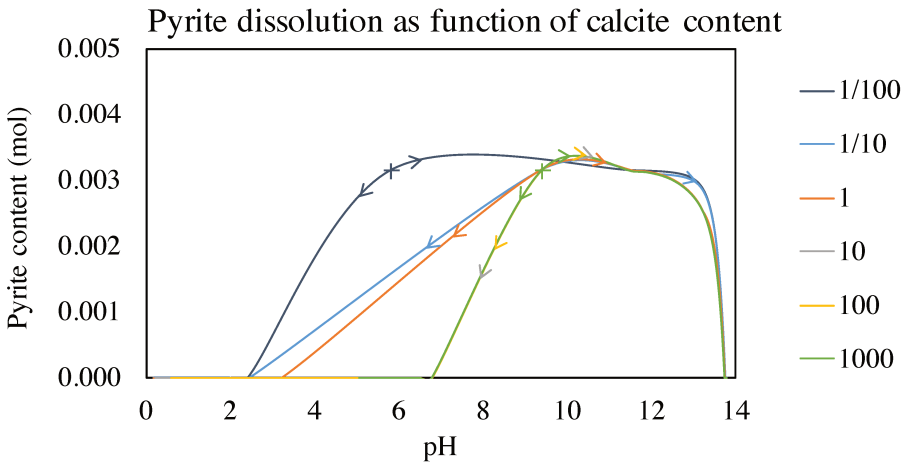


Figure 8: Models of different pyrite dissolution, as a function of calcite content (ratio of Ca/Pyrite) in the assemblage, the arrows indicate the direction of addition or depletion of protons, the cross indicates the point of equilibrium with pure water.

5. Conclusions

This study combined experimental and modelling work on three synthetic mixtures: calcite only, pyrite only and an assemblage of calcite and pyrite. It has highlighted the complexity and non- additivity of dissolution mechanisms. The acid-base neutralization capacity test introduced differences between the solid phases, which have been supported and developed by the proposed geochemical model. This modelling approach simulated very satisfactorily our experimental results and provided results in line with previous studies. The physicochemical parameters, leaching and speciation elements explained the differences in the dissolution of pyrite, depending on the presence of calcite (Chandra and Gerson 2010; Argane et al. 2016). Separately, pyrite and calcite had an equilibrium pH in pure water of ~ 4.5 and ~ 9, respectively. The addition of acid in solution resulted in phase dissolution. The basic addition did not affect the pyrite and calcite phases. The assemblage mixture behaved differently to acid addition; the addition of acid resulted in the catalysis of pyrite dissolution by the neutralizing capacity of the calcite phase. The calcite dissolution provided CO_3^- ions which allowed for the stabilization of the pH value in the basic area. At these high pH values, Fe^{3+} precipitated as an iron hydroxide, which permitted pyrite dissolution without the acidification of the solution. These chemical mechanisms, involved in both AMD and CND, emphasize the crucial role of the carbonate phase on pyrite and sulphide dissolution, especially the speciation of released elements. Despite the carbonate buffer capacity, it does not prohibit the dissolution of pyrite and other potential trace element bearing phases (Pérez-López et al. 2010). Thus, even if the leachate is not acidic, pyrite may dissolve, thus releasing sorbed heavy metals. Consequently, the addition of calcite may not be sufficient to entirely mitigate the environmental hazard (Dold 2014). This analytical approach of association between experimentation and modelling allowed for a quite accurate understanding of the various geochemical mechanisms. The approach assumes some prospects and adaptations for other matrices. Ongoing research focuses on the application of the proposed method to complex matrices such as real mining waste or urban sediments.

6. Acknowledgments

The authors would like to thank Nathalie Dumont and David Lebouil (DEEP, Laboratoire Déchets Eau Environnement Pollutions) and Myriam Hammada (LEHNA, Laboratories d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés) for technical assistance and analytical analyses. The authors are grateful to the field observatory for urban water management (OTHU) and CNRS EC2CO for their logistical and financial support.

7. Bibliography

Abraitis PK, Pattrick RAD, Vaughan DJ (2004) Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. Int J Miner Process 74:41–59. doi: 10.1016/j.minpro.2003.09.002

AFNOR CEN/TS 14429 (2015) Characterization of waste. Leaching behavior tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.

Argane R, El Adnani M, Benzaazoua M, et al (2016) Geochemical behavior and environmental risks related to the use of abandoned base-metal tailings as construction material in the upper-Moulouya district, Morocco. Environ Sci Pollut Res 23:598–611

Azam S, Li Q (2010) Tailings dam failures: a review of the last one hundred years. Geotech News 28:50–54

Benvenuti M, Mascaro I, Corsini F, et al (1997) Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). Environ Geol 30:238–243

Benzaazoua M, Bussière B, Dagenais A-M, Archambault M (2004) Kinetic tests comparison and interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environ Geol 46:1086–1101

Bonnissel-Gissinger P, Alnot M, Ehrhardt J-J, Behra P (1998) Surface Oxidation of Pyrite as a Function of pH. Environ Sci Technol 32:2839–2845. doi: 10.1021/es980213c

Bouchelaghem F (2010) A numerical and analytical study on calcite dissolution and gypsum precipitation. Appl Math Model 34:467–480. doi: 10.1016/j.apm.2009.06.004

Bussiere B (2007) Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. Can Geotech J 44:1019–1052

Chandra AP, Gerson AR (2010) The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. Surf Sci Rep 65:293–315. doi: 10.1016/j.surfrep.2010.08.003

Chatain V, Benzaazoua M, Cazalet ML, et al (2013) Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. Environ Sci Pollut Res 20:51–59

Coussy S, Benzaazoua M, Blanc D, et al (2011) Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: A leaching test-based assessment. J Hazard Mater 185:1467–1476. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.070

Crundwell FK (2014) The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. Hydrometallurgy 149:265–275. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.07.003

Descostes M, Beaucaire C, Mercier F, et al (2002) Effect of carbonate ions on pyrite (FeS2) dissolution. Bull Société Géologique Fr 173:265–270

Deutsch WJ, Siegel R (1997) Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination. CRC press

Dold B (2014) Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings. Minerals 4:621–641

Engelsen CJ, van der Sloot HA, Wibetoe G, et al (2009) Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling. Cem Concr Res 39:446–459. doi: 10.1016/j.cemconres.2009.02.001

Evangelou VP, Seta AK, Holt A (1998) Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation. Environ Sci Technol 32:2084–2091

Garrels RM, Thompson ME (1960) Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. Am J Sci 258:57–67

Glass GK, Buenfeld NR (1999) Differential acid neutralisation analysis. Cem Concr Res 29:1681–1684

Hakkou R, Benzaazoua M, Bussière B (2008) Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 2. Mine waste geochemical behavior. Mine Water Environ 27:160–170

Halim CE, Short SA, Scott JA, et al (2005) Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. J Hazard Mater 125:45–61. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.046

Heikkinen PM, Räisänen ML, Johnson RH (2009) Geochemical characterisation of seepage and drainage water quality from two sulphide mine tailings impoundments: acid mine drainage versus neutral mine drainage. Mine Water Environ 28:30–49

Jamali MK, Kazi TG, Arain MB, et al (2009) Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure. J Hazard Mater 163:1157–1164. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.071

Khalil A, Hanich L, Bannari A, et al (2013) Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: pre-work of geochemical process modeling with numerical models. J Geochem Explor 125:117–129

Lapakko KA, Antonson DA, Wagner JR (1997) Mixing of limestone with finely-crushed acid producing rock. ICARD Vanc 1345–1360

Morin KA, Hutt NM (2001) Environmental geochemistry of minesite drainage: Practical theory and case studies, Digital Edition. MDAG Publishing (www. mdag. com), Surrey, British Columbia. ISBN: 0-9682039-1-4

Morse JW, Arvidson RS (2002) The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. Earth-Sci Rev 58:51–84. doi: 10.1016/S0012-8252(01)00083-6

Moses CO, Herman JS (1991) Pyrite oxidation at circumneutral pH. Geochim Cosmochim Acta 55:471–482. doi: 10.1016/0016-7037(91)90005-P

Othmani MA, Souissi F, Bouzahzah H, et al (2015) The flotation tailings of the former Pb-Zn mine of Touiref (NW Tunisia): mineralogy, mine drainage prediction, base-metal speciation assessment and geochemical modeling. Environ Sci Pollut Res 22:2877–2890

Parkhurst DL, Appelo C, others (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations

Pérez-López R, Castillo J, Quispe D, Nieto JM (2010) Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO2 emissions capture with alkaline paper mill waste. J Hazard Mater 177:762–772. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.097

Peyronnard O, Blanc D, Benzaazoua M, Moszkowicz P (2009) Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis: Part II: use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification. Cem Concr Res 39:501–509

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2011a) Kinetic testing and sorption studies by modified weathering cells to characterize the potential to generate contaminated neutral drainage. Mine Water Environ 30:22–37

Plante B, Benzaazoua M, Bussière B (2011b) Predicting Geochemical Behaviour of Waste Rock with Low Acid Generating Potential Using Laboratory Kinetic Tests. Mine Water Environ 30:2–21. doi: 10.1007/s10230-010-0127-z

Pokrovsky OS, Golubev SV, Schott J, Castillo A (2009) Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO2: New constraints on CO2 sequestration in sedimentary basins. Chem Geol 265:20–32. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.01.013

Shu WS, Ye ZH, Lan CY, et al (2001) Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. Environ Int 26:389–394

Sigg L, Stumm W, Behra P (2000) Chimie des milieux aquatiques. Chim Milieux Nat

Simate GS, Ndlovu S (2014) Acid mine drainage: Challenges and opportunities. J Environ Chem Eng 2:1785–1803. doi: 10.1016/j.jece.2014.07.021

Singer PC, Stumm W (1970) Acidic mine drainage: the rate-determining step. Science 167:1121–1123

Sjöberg EL, Rickard DT (1984) Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. Geochim Cosmochim Acta 48:485–493. doi: 10.1016/0016-7037(84)90276-X

Stumm W, Morgan JJ (2012) Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons

Tiruta-Barna L (2008) Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. J Hazard Mater 157:525–533. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.028

Van der Sloot HA, Van Zomeren A, Dijkstra JJ, et al (2005) Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters. In: Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy. Report ECN-RX-05-164, Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari. Energy Research Centre of the Netherlands, Petten, www. ecn. nl

Williamson MA, Rimstidt JD (1994) The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim Cosmochim Acta 58:5443–5454

Wolkersdorfer C, Bowell R (2004) Contemporary reviews of mine water studies in Europe. Mine Water Environ 23:161

Yilmaz E (2011) Advances in reducing large volumes of environmentally harmful mine waste rocks and tailings. Gospod Surowcami Miner 27:89–112

Zuo X, Fu D, Li H (2012) Speciation distribution and mass balance of copper and zinc in urban rain, sediments, and road runoff. Environ Sci Pollut Res 19:4042–4048. doi: 10.1007/s11356-012-0907-z

Chapitre 2

Déchets miniers des mines de Zeida et Mibladen - Article n° 4

Ce chapitre présente l'application de la méthodologie présentée précédemment aux déchets miniers. Il a pu être mis en place grâce au travail sur ces matrices complexes mais également sur les phases solides représentatives des drainages miniers. Cet article est en cours de préparation. Il est encore en version française et sera traduit avant soumission.

Ce travail est écrit en collaboration avec nos collègues marocains qui nous ont fourni les données expérimentales : Rabei Argane et Mostafa Benzaazoua du Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement de la faculté des Sciences et Techniques à Marrakech au Maroc. Il sera probablement soumis, dans la continuité du premier article sur les phases pures, dans le *Mine Water and Environment*.

Au Maroc, l'industrie minière a toujours contribué à l'activité économique. Ce secteur important se préoccupe peu de la réhabilitation des résidus miniers. Le travail de cet article porte sur deux cas d'étude : la mine de Zeida, au caractère plutôt sulfuré représentatif du DMA et la mine de Mibladen, au caractère carbonaté représentatif du DNC. Ces sites abandonnés ont connu une intense activité minière qui a généré d'importants volumes. Au delà des risques environnementaux de mobilisation des éléments de l'eau météorique par lessivage, ces résidus sont également utilisés comme matériaux prisés pour le mortier de finition et de surfaçage par les locaux (R. Argane et al. 2016).

Dans ce contexte, la compréhension des interactions physico-chimiques entre les déchets miniers et la solution aqueuse est fondamentale et doit progresser pour décrire la mobilisation des ETM piégés dans des matrices complexes vers la phase liquide mobile. Le travail présenté ici porte principalement sur la mobilisation du plomb en fonction du pH, suivant la même méthodologie associant le test ANC-BNC et le modèle.

Cette nouvelle méthodologie montre un réel intérêt et une capacité à représenter les mécanismes prépondérants sur le pH et la mobilisation du plomb mais également une spéciation précise de ce dernier en fonction du pH. Le test de capacité de neutralisation acido-basique a mis en évidence des pouvoirs tampons différents entre les échantillons selon les quantités de carbonates présents. La modélisation géochimique associée aux résultats expérimentaux est très satisfaisante et confirmée par les valeurs des coefficients de détermination présentés et par la qualité des ajustement du modèle aux données expérimentales. Ainsi, ce sont les phases carbonatées qui, grâce à leur fort pouvoir tampon, participent au processus de drainage neutre contaminé. La modélisation permet de bien identifier l'impact de la dissolution de ces phases minérales dans la mobilisation du plomb. La complexation de surface sur les hydroxydes de fer joue un rôle majeur de rétention du plomb dans les zones de pH proche de la neutralité. Même si les teneurs en plomb mobilisé sont supérieures dans le processus

de DMA, il n'en reste pas moins que le DNC entraine également la mobilisation du plomb. Cette étude a permis une compréhension fine de l'état du système et pourra permettre de mieux gérer ce type de déchets miniers par la suite.

Le code géochimique PHREEQC associé à cet article est présenté en Annexe C.

La mobilisation et la spéciation du plomb dans les déchets miniers : étude expérimentale et modélisation

Clémentine Drapeau[1], Rabei Argane[4], Cécile Delolme[1,2], Denise Blanc[2], Mostafa Benzaazoua[3], Laurent Lassabatère[1]

[1] Université de Lyon ; UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés ; Université Lyon 1 ; ENTPE ; CNRS ; 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France

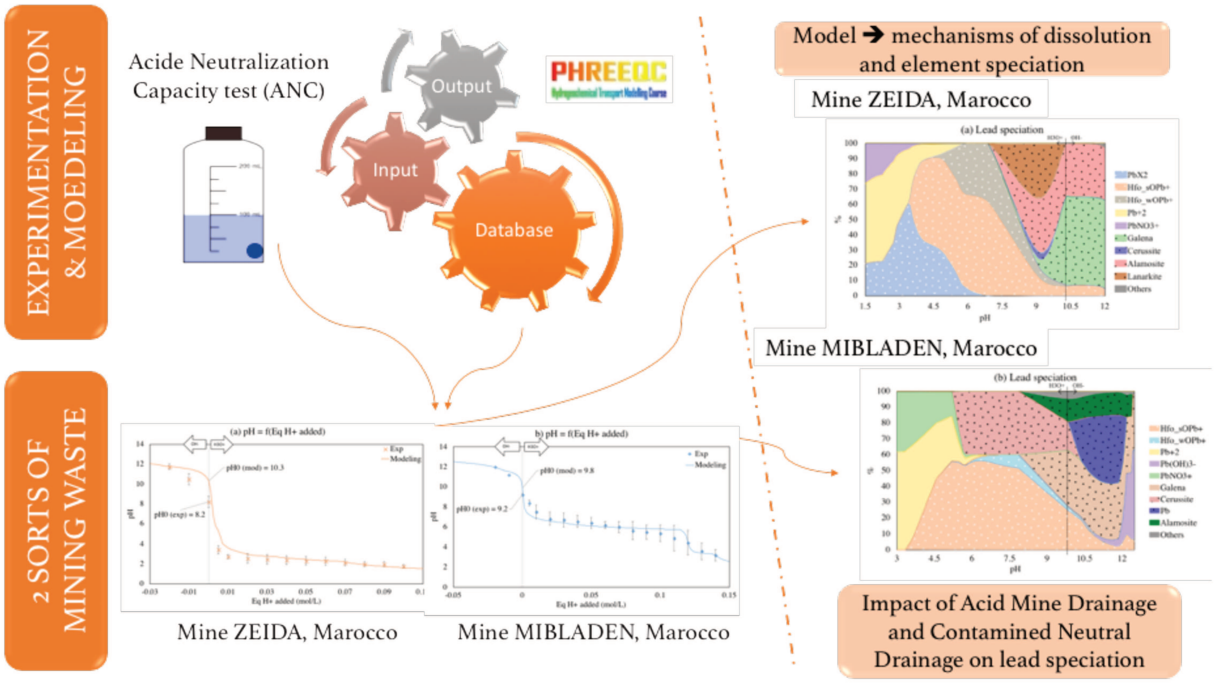
[2] Université de Lyon, INSA-Lyon, Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP), 7 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

[3]Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Québec, Canada

[4]Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, Université Cadi Ayyad, 40000 Marrakech, Morocco

Clémentine Drapeau : clementine.drapeau@entpe.fr +33472017201

Résumé illustré



Résumé

L'exploitation minière produit une quantité significative de déchets minéraux solides dont le stockage, difficile à gérer, est à l'origine de nombreux problèmes environnementaux. Les déchets miniers, souvent liés à des phénomènes de drainages miniers, contiennent des éléments traces métalliques mobiles et sont parfois très acides. C'est particulièrement le cas du plomb dont les teneurs sont importantes. Ce travail présente l'étude de la mobilisation du plomb de deux déchets miniers caractéristiques provenant des mines de Zeida et Mibladen, de la région de la Moulouya au Maroc. Cette étude comprend une phase expérimentale de test de capacité de neutralisation acido-basique (ANC-BNC) et une phase de modélisation géochimique (logiciel PHREEQC). L'expérimentation a permis de quantifier le pouvoir tampon des échantillons et la mobilisation du plomb en fonction du pH. La modélisation a été construite à partir des résultats expérimentaux pour construire un modèle géochimique représentatif. Ce modèle a permis d'identifier les phases impliquées dans le pouvoir tampon et dans la mobilisation du plomb. Les résultats expérimentaux ont mis en évidence un pouvoir tampon significatif des déchets miniers carbonatés (Mibladen) et très faible pour les déchets miniers silicatés (Zeida), représentatifs dans le premier cas du drainage neutre contaminé (DNC) et dans le second cas du drainage minier acide (DMA). Les résultats soulignent la cohérence entre les données expérimentales et la modélisation associée, validant l'approche et les hypothèses du modèle. La modélisation identifie la dissolution des phases minérales principales qui ont un impact sur le pH mais également sur la spéciation du plomb en fonction du pH. Cette approche novatrice permet d'identifier finement les phases minérales et les phénomènes de complexation de surface qui conditionnent la mobilisation du plomb en fonction du pH mais également la spéciation du plomb dans la solution.

Mots clefs
Drainage minier – Plomb – Mobilisation – Modélisation – Spéciation

1. Introduction

L'exploitation minière, qu'elle soit effectuée à ciel ouvert ou en galeries souterraines, produit une quantité significative de rejets minéraux solides. Que ce soit les roches stériles (stériles miniers) sous forme de haldes à stériles ou les rejets de concentrateur sous forme de parc à résidus, le stockage de ces rejets en surface, est difficile à gérer et coûteux à réhabiliter. Ces rejets volumineux et spécifiques sont à l'origine de nombreux problèmes environnementaux car génèrent des effluents contenant de grandes quantités d'éléments traces métalliques, accompagnés parfois d'une acidification forte du milieu (Argane et al., 2016). Le drainage minier acide (DMA) représente le phénomène d'acidification du milieu alors que le drainage neutre contaminé (DNC) symbolise les cas où les eaux de drainage demeurent proches de la neutralité (Bussiere, 2007; Coussy et al., 2011).

Au Maroc, l'industrie minière a toujours contribué à l'activité économique. Ce secteur représente plus de 27% de l'ensemble des exportations et près de 6% du produit intérieur brut (Argane et al., 2016). Mais cette industrie se préoccupe peu de la réhabilitation des résidus aux quantités importantes, particulièrement sur plus de 200 sites abandonnés (Benzaazoua et al., 2004; Hakkou et al., 2008). L'intense activité minière des mines de Zeida (1972-1985) et Mibladen (1938-1983), de la région de la Moulouya, a généré d'importants volumes de rejets miniers sous forme de stériles d'exploitation et de rejets miniers issus des étapes de concentration du minerai. Suite à l'arrêt de l'exploitation, ces déchets miniers ont produit une contamination importante des ressources en eau et des sols avoisinants (Baghdad et al., 2006; Bouabdli et al., 2005; El Hachimi et al., 2007; El Kheir et al., 2008). Ils sont également utilisés comme matériaux de construction prisés : mortier de finition et de surfaçage des murs d'habitations (Argane et al., 2016).

Dans ce contexte, la compréhension des interactions physico-chimiques entre les déchets miniers et la solution aqueuse est alors fondamentale et doit progresser pour décrire la mobilisation des ETM piégés dans des matrices complexes vers la phase liquide mobile. En effet, la littérature actuelle permet une description fine de la composition géochimique. De nombreuses études informent sur les teneurs totales des éléments traces métalliques mobilisés, le rôle de certaines conditions physico-chimiques sur la rétention des polluants via des approches en batch ou des extractions sélectives (Benvenuti et al., 1997; Drapeau et al., 2017; Gao et al., 2015; Izquierdo et al., 2013; Marsalek et al., 2006; Roessler et al., 2015; Shu et al., 2001; Zuo et al., 2012). Mais la caractérisation de la spéciation des éléments traces métalliques est encore réalisée sporadiquement par de la microanalyse, ou de façon indirecte par des extractions séquentielles. Il manque encore des informations sur les principales phases solides qui contrôlent la mobilité potentielle des éléments majeurs et traces dans ces matrices complexes et leur prise en compte dans des modèles géochimiques. Or, le risque environnemental et sanitaire dépend de la teneur totale mais également de la spéciation de l'élément considéré (Alloway, 1995; Barceloux and Barceloux, 1999; World Health Organization, 2004).

La mobilisation des éléments traces est complexe. Elle dépend des différents mécanismes de changement de phase (solide-liquide) : précipitation/dissolution, échange d'ions, complexation de surface, précipitation de surface, processus de sorption liés au caractère hydrophobe de la surface considérée, absorption (incorporation du soluté dans la matrice solide) et diffusion (Sigg et al., 2000). Toutes ces interactions sont caractérisées par les propriétés chimiques, physico-chimiques et physiques de l'eau, des espèces dissoutes et des surfaces. C'est particulièrement

le pH qui reste le facteur principal de contrôle de la dissolution et de la désorption des éléments minéraux (Chatain et al., 2013; Drapeau et al., 2017; Sigg et al., 2000).

Ainsi, cet article présente une étude de la spéciation dans la mobilisation du plomb sur les déchets miniers des mines de Zeida et Mibladen, en fonction du pH. L'objectif sera de caractériser ces mécanismes et de les modéliser pour avoir une compréhension fine de cette mobilisation et spéciation, ceci dans l'objectif opérationnel de i) mieux gérer les quantités importantes de déchets miniers, ii) avoir des informations sur le risque de contamination chimique des environs du stockage, iii) permettre une meilleure analyse de la réutilisation des déchets dans le cadre d'une revalorisation dans le bâtiment.

La méthodologie associant l'expérimental et la modélisation géochimique est encore peu développée, particulièrement sur des matrices solides complexes et sur les déchets miniers (Chatain et al., 2013; Drapeau et al., 2017; Van der Sloot et al., 2005). Le volet expérimental s'appuie principalement sur une caractérisation géochimique et un dosage de capacité de neutralisation acido-basique (ANC-BNC). Le volet modélisation, réalisé grâce au logiciel géochimique PHREEQC, permet, en association avec l'expérimental, la représentation de la spéciation en phase liquide et solide du plomb en fonction du pH.

2. Matériel et Méthode

2.1. Site d'échantillonnage, caractérisation géochimique et test ANC-BNC

Les échantillons étudiés dans cette étude ont été prélevés au niveau des points d'approvisionnement, dits « parc à résidus » des mines de Zeida (5 points) et Mibladen (2 points), dans la région Moulouya au Maroc. Ces points sont utilisés par les utilisateurs locaux en tant que matériaux de construction. Les échantillons ont été prélevés à la pelle mécanique sur une surface d'environ 1*2m pour être ensuite séchés en homogénéisés avant la caractérisation géochimique.

Les échantillons ont été analysés par diffraction rayons X (DRX) afin de déterminer les proportions des phases minérales cristallisées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1. Afin de compléter ces données, une analyse de sections polies par microscopie à balayage (MEB – SEM/EDS) a été utilisée. La principale différence entre ces deux échantillons est leur teneur en carbonates. Ainsi, les déchets de Zeida sont représentatifs de déchets miniers pouvant suivre un processus de drainage minier acide. A l'inverse, les déchets miniers de Mibladen sont représentatifs de déchets miniers ayant un pouvoir tampon assez conséquent et donc une capacité de neutralisation permettant un processus de drainage neutre contaminé.

Tableau 1 : Caractérisation minérale et pourcentage massique des différentes phases (en % de matières sèche)

Mineral Phase		Formula	%m Zeida	%m Mibladen
Silicates	Quartz	SiO_2	48.8	7.16
	Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	31.6	-
	Chamosite	$Fe_2Al_2SiO_5(OH)_4$	2.6	2.72
	Albite	$NaAlSi_3O_8$	5.5	-
	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	1.5	-
Carbonates	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	-	51.35
	Calcite	$CaCO_3$	-	22.2
Others	Barite	$BaSO_4$	7.9	16.57
	Fluorite	CaF_2	2.1	3

Le test de capacité de neutralisation acido-basique (ANC-BNC) caractérise la stabilité physico-chimique et le pouvoir tampon de l'échantillon, en fonction du pH (Glass and Buenfeld, 1999). Il a été réalisé selon la norme EN 14429 (AFNOR CEN/TS 14429, 2015), développée par le Comité Européen de Normalisation (CEN). Dans chacun des flacons de lixiviation (batchs), la même proportion eau/échantillon (5g de matière sèche et 50 mL d'eau) est mise en équilibre avec différentes quantités d'acide (HNO_3) et de base (NaOH). Le test ANC-BNC a été conçu pour quantifier la mobilisation des polluants et le pouvoir tampon des matrices solides en contact avec une source de protons et d'alcalinité. En effet, les réactions de dissolution et de mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques sont principalement contrôlées par le pH. Ce test a été effectué pour caractériser la mobilisation de plusieurs types de matrices solides comme les déchets industriels, les matériaux de construction, les sédiments urbains (Coussy et al., 2011; Drapeau et al., 2017; Glass and Buenfeld, 1999; Peyronnard et al., 2009).

Pour chacun des sites (Mibladen et Zeida) le lixiviat de deux points particuliers ont été caractérisés chimiquement : le point d'étude à l'eau pure (avec des pH respectifs de 9,2 et 8,2) et le point de mesure avec l'ajout respectif d'acide de 1,5 et 0,5 mol/L (avec des pH respectifs de 3,2 et 2,3). Pour représenter graphiquement le test ANC/BNC, Eq_H^+ correspond à la quantité de protons H^+ ajoutés pour la partie acide (ANC) et à la quantité de OH^- multiplié par -1 pour la partie basique (BNC). Cette variation du pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés est transformée par dérivation du pH/Eq_H^+ ajoutés, en fonction du pH (Glass and Buenfeld, 1999; Peyronnard et al., 2009). La courbe transformée aide à la détermination des zones tampons et de la dissolution des phases minérales associées, permettant ainsi une meilleure compréhension de l'évolution des concentrations des éléments solubilisés, en fonction du pH (Glass and Buenfeld, 1999).

2.2. Modélisation géochimique

La modélisation géochimique des résultats expérimentaux a été réalisée grâce au logiciel PHREEQC (*Interactive, version alpha* 3.1.2.8538, de l'USGS, United States Geological Survey). Ce dernier permet de représenter conceptuellement les expérimentations présentées précédemment. PHREEQC est basé sur une approche déterministe où toutes les réactions chimiques et les équations associées sont résolues par les outils numériques (Parkhurst et al., 1999). Dans ce cadre d'étude, c'est la base de données *llnl* (*Lawrence Livermore National Labradory*) qui a été utilisée. C'est l'une des bases de données de référence internationale contenant la prise en compte des phases minérales. La modélisation géochimique présentée dans cet article a été ajustée pour représenter au mieux les tests ANC-BNC afin de conforter les hypothèses de processus géochimiques de libération des éléments (Chatain et al., 2013) et de présenter une spéciation fine du relargage du plomb en fonction du pH. Dans le cas présent des déchets miniers, une précédente étude de cette méthodologie sur l'assemblage de phases pures représentatives a mis en évidence la complexité et la non-additivité des mécanismes de dissolution impliqués dans le drainage minier acide et le drainage neutre contaminé (DMA et DNC) (Drapeau et al., 2018b).

La méthodologie de modélisation réalisée dans cette étude est inspirée d'études précédemment réalisées sur différentes matrices complexes (Drapeau et al., 2018a; Engelsen et al., 2009; Halim et al., 2005; Peyronnard et al., 2009). Elle est composée i) d'une estimation des phases minérales et gazeuses présentes ou capables de précipiter (caractérisation minéralogique, étude bibliographique et modélisation inverse), ii) d'une modélisation de cet assemblage en équilibre sur toute la gamme de pH, iii) d'une identification et quantification des différentes phases et comparaison avec les résultats expérimentaux, iv) d'une série d'alternance entre les étapes ii) / iii) jusqu'à

l'obtention d'un modèle cohérent et, pour finir, v) d'une extraction des résultats de spéciation du plomb en fonction du pH.

Dans cette étude, seul le modèle final est présenté, bien qu'il résulte d'un grand nombre d'itération (~700 pour le site de Mibladen et ~900 pour le site de Zeida). Le Tableau 2 présente l'assemblage minéral final des différentes phases solides et de la phase gazeuse, ainsi que leurs teneurs initiales. Il présente également les phénomènes de complexation de surface sur les hydroxydes de fer et les mécanismes d'échanges d'ions, complétés par les données bibliographiques (Dzombak, 1990; Milne et al., 2003).

Une identification des phases porteuses de plomb, impliquées dans la mobilisation de l'élément et présentées dans le Tableau 2 a été réalisée à l'aide d'une étude minéralogique, bibliographique et de modélisation inverse. Pour les deux échantillons, le plomb est essentiellement sous forme minérale dans la galène (PbS) et la cérussite ($PbCO_3$). Le plomb et ses phases minérales sont potentiellement en inclusion dans des assemblages de phases minérales, principalement les silicates (Argane et al., 2016). Différents travaux sur le plomb dans les déchets miniers soulignent la présence du plomb dans les carbonates particulièrement, mais également adsorbé sur les hydroxydes de fer amorphes ou encore parfois dans les sulfures ou la matière organique (Othmani et al., 2015; Ramos et al., 1994). Enfin, la modélisation inverse réalisée à partir des teneurs totales des différents éléments dans les lixiviats permet d'introduire des phases potentiellement en équilibre avec la solution comme l'alamosite ($PbSiO_3$), la lanarkite ($Pb(SO_4)O$) et la massicot (PbO).

Tableau 2 : Assemblages minéral

Phases	Dissolution equation	Solubility constant (pK)	Initial contents (mol/L) Zeida	Mibladen
Main mineral phases				
Carbonate				
Calcite	$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.8487	-	0.014326 (MC)
	Content of Pb in inclusion		-	0.001188 (SEM/EDS)
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2 + 2\ H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\ HCO_3^-$	2.5135	-	0.0222198 (MC)
Silicate				
Albite (DO)	$NaAlSi_3O_8 + 4H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + Na^+ + 2H_2O + 3SiO_2$	2.7645	0.0003013 (MC)	-
Chamosite (DO)	$Fe_2Al_2SiO_5(OH)_4 + 10H^+ \leftrightarrow SiO_2 + 2Al^{3+} + 2Fe^{2+} + 7\ H_2O$	32.8416	0.0002005 (MC)	0.0003767 (MC)
Kaolinite (DO)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \leftrightarrow 2\ Al^{3+} + 2\ SiO_2 + 5\ H_2O$	6.8101	0.001822 (MC)	-
Quartz (DO)	$SiO_2 \leftrightarrow SiO_2$	-3.9993	0.0129952 (MC)	0.008307 (MC)
Orthose (DO)	$KAlSi_3O_8 + 4H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + K^+ + 2H_2O + 3SiO_2$	-0.2753	0.00908 (MC)	-
Others				
Pyrite	$FeS_2 + H_2O \leftrightarrow 0.25H^+ + 0.25SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75HS^-$	-24.6534	0.0001 (SEM/EDS)	0.000025 (SEM/EDS)
Barite	$BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	-9.9711	0.003385 (MC)	0.00284 (MC)
Fluorite	$CaF_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2\ F^-$	-10.0370	0.000269 (MC)	0.00457 (MC)
Iron hydroxydes	$Fe(OH)_3 + 3\ H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3\ H_2O$	5.6556	0.001 (SEM/EDS)	0.00743 (SEM/EDS)
Hématite (DO)	$Fe_2O_3 + 6\ H^+ \leftrightarrow 2\ Fe^{3+} + 3\ H_2O$	0.1086	0.0001 (IM)	0.001 (IM)
Fluorapatite	$Ca_5(PO_4)_3F + 3\ H^+ \leftrightarrow F^- + 3\ HPO_4^{2-} + 5\ Ca^{2+}$	-24.9940	0.0001 (IM)	-
Gaz phases				
$CO_2(g)$	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	Air volume fix = 2.5	In equilibrium with neutral batch solution	
$O_2(g)$	$NO_2 + 0.5H_2O + 0.25O_2 \leftrightarrow H^+ + NO_3^-$	Air partial pressure initial = 1		
Mineral phases contening Lead				
Alamosite (DO)	$PbSiO_3 + 2\ H^+ \leftrightarrow H_2O + Pb^{2+} + SiO_2$	5.6733	0.00043 (IM)	0.00000396 (IM)
Cerussite (DO)	$PbCO_3 + H^+ \leftrightarrow HCO_3^- + Pb^{2+}$	-3.2091	0.00009 (SEM/EDS)	1.098E-5 (SEM/EDS)
Galena (DO)	$PbS + H^+ \leftrightarrow HS^- + Pb^{2+}$	-14.8544	0.00071 (SEM/EDS)	9.794E-6 (SEM/EDS)
Pb (DO)	$Pb + 2\ H^+ + 0.5\ O_2 \leftrightarrow H_2O + Pb^{2+}$	47.1871	-	2.9E-6 (SEM/EDS)
Lanarkite	$Pb_2(SO_4)O + 2\ H^+ \leftrightarrow H_2O + SO_4^{2+} + 2\ Pb^{2+}$	-0.4692	0.000001 (IM)	-
Surface contening Lead				
≡Hfo_sOH	$\equiv Hfo_sOH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_sOPb^+ + H^+$	4.65	0.5	0.002
≡Hfo_wOH	$\equiv Hfo_wOH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv Hfo_wOPb^+ + H^+$	0.3	1.3	0.0015
X (ion exchange) contening Lead				
X	$Pb^{2+} + 2\ X^- \leftrightarrow PbX_2$	1.05	0.009	0.0003

(DO) : dissolutions only, (MC) : mineral characterization, (IM) : inverse modeling

3. Résultats et discussion

3.1. Le pH et le rôle de la dissolution des phases minérales

pH

La Figure 1 présente l'évolution du pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés (*Eq H^+ added)* sur les deux échantillons des déchets miniers de Zeida et Mibladen. Pour chacun des graphiques, les croix représentent les résultats expérimentaux du test ANC-BNC effectué sur les échantillons et la ligne continue représente les résultats de la modélisation que ce soit pour le cas de Zeida que de Mibladen.

La différence de composition entre les deux échantillons impacte fortement le pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés (*Eq H^+ added)*. En effet, les déchets miniers de la mine de Zeida sont composés à plus de 90% en masse de silicates alors que ceux de la mine de Mibladen sont composés de seulement moins 10% en masse de silicates mais de près de 75% de carbonates (Tableau 1).

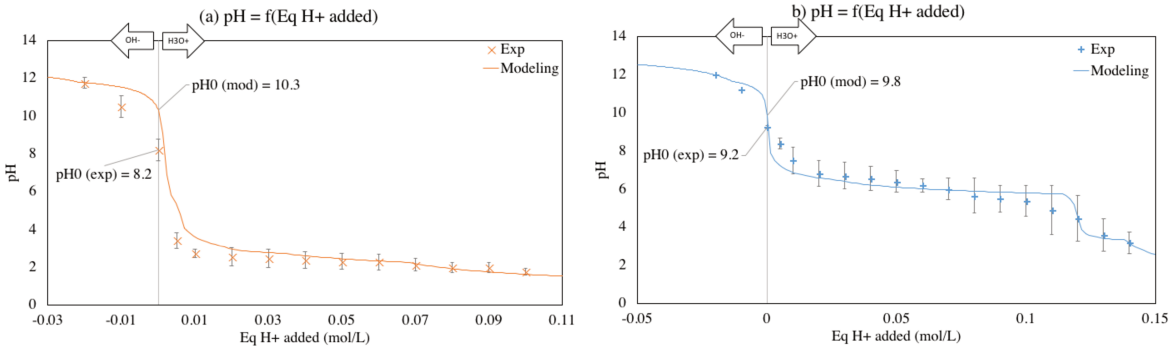


Figure 1 : Evolution du pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés sur les déchets miniers de Zeida (a) et Mibladen (b) : points expérimentaux (croix), modélisation géochimique (ligne continue)

Ainsi, les phases carbonatées de l'échantillon de Mibladen entrainent un pouvoir tampon important autour du pH=6. Au-delà de l'impact des phases minérales qui sera détaillé ci-après, la modélisation réalisée permet d'appréhender l'impact des autres compartiments du modèle. C'est le cas de la phase gazeuse, par exemple, qui joue un rôle sur le pH en fonction des acides et bases ajoutés sur deux aspects : i) impact de la phase gazeuse en tant que telle sur la consommation de protons (Équation 1) et ii) impact sur la dissolution de certaines phases minérales (Équation 2). Ainsi, une présence de CO_2 acidifiera la solution lors de sa dissolution dans la solution et sa présence, en association avec de l'eau, appuiera la dissolution de $PbCO_3$.

$$\boldsymbol{CO_{2\,(g)} + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-}$$

Équation 1 : Impact du CO_2(g) sur le pH

$$\boldsymbol{PbCO_{3\,(s)} + CO_{2\,(g)} + H_2O \leftrightarrow 2\,HCO_3^- + Pb^{2+}}$$

Équation 2 : Impact de la phase gazeuse sur la dissolution d'une phase minérale

Rôle de la dissolution des phases minérales

Les résultats précédents permettent une appréhension globale de l'impact des déchets miniers sur le pH en fonction des Eq_H^+ ajoutés. Le modèle permet, lui, d'affiner ces résultats et la compréhension de chacune des phases majeures sur le pH. Ainsi, les graphiques présentés sur la Figure 2 illustrent ces impacts. En effet, la courbe modélisée Figure 1 a été transformée par dérivation (en pointillés). Ainsi, les pics représentent de manière plus précise les différentes zones tampons des échantillons étudiés. Pour les déchets miniers de Zeida et Mibladen, les

zones tampons sont principalement en zone acide (Z1, Z2 sur la Figure (a) et Z4, Z5 et Z6 sur la Figure (b)), mais à des pH différents. En zone basique, une légère capacité de tampon similaire est présente sur les deux échantillons à $pH \simeq 11{,}5$ (Z3 sur la Figure (a) et Z7 sur la Figure (b)).

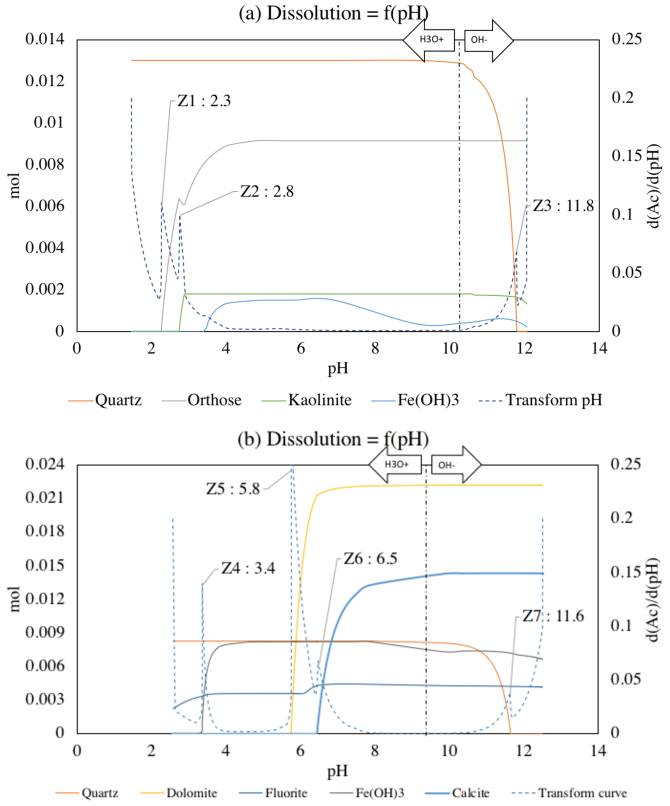


Figure 2 : Courbe dérivée du pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés, associée à la dissolution des phases minérales des déchets miniers de Zeida (a) et Mibladen (b)

Grâce aux courbes de dissolution issues du modèle, il est possible d'identifier le rôle de chacune des phases minérales sur le pH. Ainsi, autant pour les déchets miniers de Zeida que ceux de Mibladen, le pouvoir tampon en zone basique (Z3 et Z7) est lié à la dissolution d'une partie du quartz (Équation 3).

$$SiO_2 + H_2O \leftrightarrow HSiO_3^- + H^+$$

Équation 3 : Dissolution du quartz

Les principales phases qui impactent le pH en zone acide des déchets miniers de Zeida sont l'orthose ($KAlSi_3O_8$), la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) et les hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$). En effet, leur dissolution lors de l'ajout d'acide tamponne la solution à un pH compris entre 2 et 4. Il faut 0,0921 mol d'acide ajouté pour dépasser cette zone tampon. Cet ajout correspond à une dissolution respective de chacune de ces phases de 0,00908 mol, 0,001222 mol et 0,0010, soit une proportion de 8% et 21% de la teneur initiale, respectivement pour l'orthose et la kaolinite. Cela s'explique par la consommation de protons nécessaire à leur dissolution (Équation 4). Il est également important de noter que les hydroxydes de fer impactent le pH de par leur dissolution mais également de par leur pouvoir de complexation de surface (Équation 8).

$$KAlSi_3O_8 + 4\,H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + K^+ + 2\,H_2O + 3SiO_2$$

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6\,H^+ \leftrightarrow 2\,Al^{3+} + 2\,SiO_2 + 5\,H_2O$$

$$\boldsymbol{Fe(OH)_3 + 3\,H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 3\,H_2O}$$

Équation 4 : Consommation des protons en solution par la dissolution de l'orthose, la kaolinite et les hydroxydes de fer

Les principales phases qui impactent le pH en zone acide des déchets miniers de Mibladen sont la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), la calcite ($CaCO_3$), la fluorite (CaF_2) et les hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$). La dolomite et la calcite tamponnent la solution autour d'un pH égal à 6 alors que la fluorite tamponne la solution autour d'un pH de 3,7. Il faut 0,114 mol d'acide pour dépasser la première zone tampon (Z5) et 0,024 mol d'acide supplémentaire pour dépasser la zone tampon suivante (Z4). Cela correspond à la dissolution des phases majeures de 0,017 (dolomite), 0,013 (calcite) et 0,000082 mol (fluorite), soit une proportion respective de 8%, 7% et 0,2%. Cela s'explique principalement par la consommation de protons nécessaire à leur dissolution (Équation 5).

$$CaMg(CO_3)_{2\,(s)} + 2\,H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\,HCO_3^-$$

$$CaCO_{3\,(s)} + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$

$$CaF_{2\,(s)} + H_2O + H^+ \leftrightarrow CaOH^+ + 2\,H_2F_2$$

Équation 5 : Équation de dissolution de la dolomite, calcite et fluorite

Des déchets miniers représentatifs des deux types de drainage miniers

S'il est nécessaire dans les deux cas d'étude d'ajouter peu de base pour atteindre l'asymptote à pH=12, il faut, en revanche, plus d'acide pour arriver à l'asymptote en zone acide. Pour les déchets miniers de Zeida, il faudra moins de 0.07 mol alors qu'il en faudra plus de 0.15 pour les déchets miniers de Mibladen (Figure 1). Comme vu précédemment, cela est principalement dû à la composition de chacun des échantillons. Plus particulièrement, les deux échantillons étudiés dans ce travail représentent les deux cas d'étude typiques de déchets miniers.

Tous les deux sont composés de phases minérales contenant des sulfures mais l'un est fortement carbonaté (Mibladen) alors que l'autre est principalement composé de silicates (Zeida). On trouve effectivement près de 8% en masse de Barite ($BaSO_4$) dans les déchets miniers de Zeida et plus de 16% en masse dans les déchets miniers de Mibladen. Dans les deux cas, on trouve également par SEM-EDS des traces de pyrite (FeS_2), dont l'impact est tellement important que même des quantités faibles interviennent dans le processus de drainage minier acide ou neutre contaminé (Drapeau et al., 2018b). Ainsi, l'impact de ces phases solides sur le pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés est représentatif des phénomènes caractéristiques des déchets miniers que sont le Drainage Minier Acide et le Drainage Neutre Contaminé (Argane et al., 2016; Drapeau et al., 2018b).

Effectivement, ces processus, sources des principaux impacts environnementaux du stockage des déchets miniers en extérieur, favorisent la mobilisation des éléments traces métalliques (Argane et al., 2016; Lapakko et al., 1997; Singer and Stumm, 1970). Le DMA, phénomène le plus connu, est dû à une autocatalyse par le fer ferreux (Équation 6) de la dissolution de la pyrite et par une acidification très forte de la solution (Blowes et al., 2003). Le DNC, lui, se produit dans des conditions basiques lorsque certaines phases carbonatées sont en quantité assez importantet pour tamponner la solution tout en dissolvant les phases sulfurées selon l'Équation 7 (Drapeau et al., 2018b).

$$FeS_{2\,(s)} + 14\,Fe^{3+} + 8\,H_2O \leftrightarrow 15\,Fe^{2+} + 2\,SO_4^{2-} + 16\,H^+$$

Équation 6 : Autocatalyse de la dissolution de la pyrite par le fer ferreux

$$2\,CaCO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow 2\,Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- + SO_4^{2-}$$

Équation 7 : Mécanisme de neutralisation de l'acide sulfurique par la calcite

3.2. La mobilisation et la spéciation du plomb

Mobilisation du plomb en fonction du pH

Les échantillons des deux sites étudiés dans ce travail contiennent du plomb en quantité importante. Les échantillons de la mine de Zeida sont les moins chargés en plomb avec une teneur totale entre 3610 à 4970 mg/kg. Les échantillons de la mine de Mibladen contiennent, quant à eux, entre 4640 et 5140 mg/kg (Argane et al., 2016). Ainsi, malgré des teneurs globales du même ordre de grandeur, ce sont les échantillons de la mine de Mibladen qui sont les plus concentrés en plomb.

Les quantités de plomb des échantillons et les quantités mobilisées en solution sont les plus importantes en zone acide pour les deux échantillons (Figure 3, résultats expérimentaux, représentés par des croix). Cependant, les quantités mobilisées par les échantillons de la mine de Zeida sont nettement supérieures à celles mobilisées par les échantillons de la mine de Mibladen. En terme de proportion, les quantités mobilisées approchent les 77% en moyenne pour les déchets de Zeida contre une moyenne de 1% pour les échantillons de Mibladen. Cette différence de mobilisation du plomb dépend principalement des phases porteuses, mais également du pH. Ainsi, il est bon de noter qu'en acidifiant encore plus les échantillons de Mibladen, les teneurs mobilisées en plomb seraient plus significatives. Cependant ce cas de figure, étant donné le fort pouvoir tampon de la matrice complexe, n'est pas représentatif de la réalité (lessivage par pluie acide ou encore utilisation dans le BTP des déchets). En zone neutre, lorsque le pH est compris entre 6 et 8, le plomb est très peu mobilisé.

Le modèle représentant cette expérimentation (Figure 3, résultats du modèle : ligne continue) suit les mêmes tendances et les mêmes concentrations de plomb soluble. Ainsi, ce modèle est représentatif des phénomènes de mobilisation du plomb. Ces propos sont appuyés par les coefficients de mesure (R^2 et NRMSE) présentés dans le Tableau 3 et détaillés dans la partie 3.3. Cette représentativité permet de valider les hypothèses d'entrée du modèle.

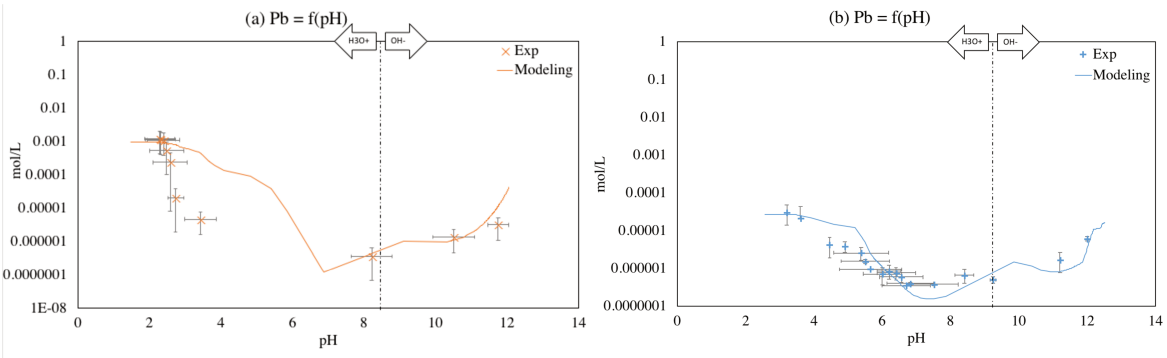


Figure 3 : Solubilisation du plomb, en fonction du pH, des déchets miniers de Zeida (a) et Mibladen (b) : courbes expérimentales (croix) et modélisation géochimique (ligne continue)

Spéciation du plomb en fonction du pH

L'intérêt apporté par la modélisation des résultats expérimentaux s'exprime pleinement dans la caractérisation de la spéciation du plomb en fonction du pH (Figure 4). L'étude ici se concentre sur les phases porteuses du plomb qui sont impactées par l'ANC/BNC. Les autres phases porteuses, peu ou pas impactée par le pH ne sont pas représentées ici puisque n'ayant pas de rôle dans la mobilisation de l'élément étudié. Le modèle réalisé sur 200 points en zone acide, 200 points en zone basique et 1 point en zone neutre, permet de connaître, en chacun de ces points, la composition exacte de l'assemblage. Cela a permis de réaliser les courbes de dissolution des phases majeures en fonction du pH présentées par la Figure 2. C'est ce qui permet ici de représenter les phases porteuses du plomb, la teneur en plomb complexée sur les hydroxydes de fer ou par échange d'ions, ainsi que la spéciation du plomb en solution.

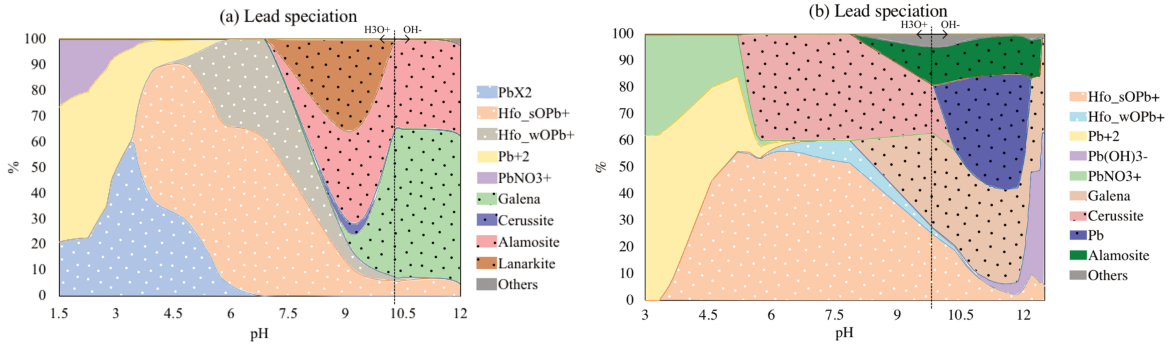


Figure 4 : Spéciation du plomb, en fonction du pH, des déchets miniers de Zeida (a) et Mibladen (b) , obtenue grâce au modèle géochimique (points noirs : phases cristallines, points blancs : surfaces, uni : en solution)

Sur la Figure 4, les phases cristallines porteuses du plomb sont représentées par des points noirs alors que les phases d'hydroxydes de fer et les phases échangeuses d'ions sont représentées par des points blancs. Le plomb en solution est représenté par une couleur unie. Il est important de noter que les hydroxydes de plomb et l'échange d'ions (pour les échantillons de Zeida surtout) jouent un rôle important dans la mobilisation du plomb. Les phases minérales qui impactent la mobilisation du plomb sont la galène, la cérussite, l'alamosite, l'anarkite et le plomb. Ce sont ces phases qui sont relativement stables en zones neutres et acides et entrainent une mobilisation du plomb en zone acide.

Les hydroxydes de fer jouent un rôle important dans la mobilisation du plomb. Ils immobilisent l'élément sur une large gamme de pH, de par leur capacité de complexation mais également de par leur dissolution/précipitation. Ces résultats sont en accord avec la littérature et les extractions séquentielles réalisées sur ce type de matrices complexes qui précisent que le plomb est principalement lié à la fraction cristalline et aux hydroxydes de fer (Margui et al., 2004; Ramos et al., 1994). Pour les échantillons de Mibladen, l'impact des carbonates en tant que phase porteuse du plomb mobilisable est négligeable, mais la répartition et l'impact sur la mobilisation dépend très fortement de la teneur totale, du type de sol et de ses propriétés (Othmani et al., 2015; Ramos et al., 1994).

En solution, le plomb est peu complexé. On le trouve principalement sous la forme de Pb^{2+} en zone acide. Étant donné l'ajout de HNO_3 pour atteindre des pH très faibles, il se trouve également sous la forme de $PbNO_3^+$. En zone basique, il est surtout associé à l'anion OH^-, en excès en solution, pour former $Pb(OH)_3^-$. Ces résultats de spéciation du plomb en fonction du pH sont en accord avec la littérature. C'est particulièrement le cas de l'espèce $Pb(OH)_3^-$, en zone basique (Asavapisit et al., 1997). L'apport conséquent de ce travail sur la spéciation fine du plomb

complète les méthodes expérimentales d'extraction séquentielle qui ne sont pas suffisantes pour la compréhension de tous les mécanismes de mobilisation de l'élément (Fanfani et al., 1997).

$$\equiv Hfo_sOH \; + \; Pb^{2+} \; \leftrightarrow \equiv Hfo_sOPb^{+} + \; H^{+}$$

$$\equiv Hfo_wOH \; + \; Pb^{2+} \; \leftrightarrow \equiv Hfo_wOPb^{+} + \; H^{+}$$

$$\equiv Hfo_sOH \; \leftrightarrow \equiv Hfo_sO^{+} + \; H^{+}$$

$$\equiv \boldsymbol{Hfo_wOH} \; \leftrightarrow \equiv \boldsymbol{Hfo_wO^{+}} + \; \boldsymbol{H^{+}}$$

Équation 8 : Équations de complexation sur les hydroxydes de fer

Ces résultats sont représentatifs et en accord avec les phénomènes de drainage minier, tant pour les niveaux de mobilisation du plomb en fonction du pH que pour sa spéciation. Le DMA est le phénomène le plus connu qui impacte à la fois la mobilisation des éléments et produit une acidité très importante. Cependant, le DNC impacte également la qualité chimique du lixiviat même sans acidité. Effectivement, même si les phases carbonatées tamponnent la solution, elles n'empêchent pas la dissolution des sulfures et d'autres phases porteuses du plomb (Argane et al., 2016; Lapakko et al., 1997; Singer and Stumm, 1970). Dans ces deux situations (DMA et DNC) les hydroxydes de fer impactent la dissolution des phases minérales mais également la mobilisation du plomb (Drapeau et al., 2018a).

3.3. La validation scientifique du modèle

D'après Biondi et al. (2012), afin d'étudier objectivement la pertinence et la performance d'un modèle, différents points sont à développer. C'est l'objet de ce paragraphe, qui portera dans un premier temps sur la validation scientifique du modèle, puis dans un second temps, sur sa performance.

L'objectif principal du modèle est la caractérisation et la quantification de la spéciation des éléments en fonction du pH. A ce titre, l'objectif est atteint. Plusieurs hypothèses cadrent le modèle, principalement en ce qui concerne les paramètres d'entrée. Ainsi, les hypothèses sur les quantités initiales des principales phases solides présentes dans les échantillons, le choix de laisser certaines phases précipiter et la prise en compte de la phase gazeuse dans les interactions avec la suspension en solution ont été définies simultanément en s'appuyant sur la bibliographie et une optimisation de la qualité de représentation des résultats expérimentaux par le modèle. Ces hypothèses ont des impacts sur les résultats du modèle. D'autres hypothèses comme la suppression de la phase gazeuse ou l'adsorption sur le fer n'ont pas permis d'obtenir un modèle pertinent et représentatif des résultats expérimentaux.

Afin d'évaluer la performance du modèle, deux coefficients indicateurs ont été calculés ici et présentés dans le Tableau 3. Le coefficient de détermination R^2 qui permet d'estimer la qualité de l'adéquation entre le modèle et les données expérimentales. Le coefficient de détermination (R^2), provenant de l'expression générale (Van der Molen and Pintér, 1993), est calculé comme suit :

$$\boldsymbol{R^2} = \left\{ \frac{\sum_{t=1}^{N}(\boldsymbol{y_{o,t}} - \overline{\boldsymbol{y_o}})(\boldsymbol{y_{s,t}} - \overline{\boldsymbol{y_s}})}{\left[\sum_{t=1}^{N}(\boldsymbol{y_{o,t}} - \overline{\boldsymbol{y_o}})^2\right]^{0.5}\left[\sum_{t=1}^{N}(\boldsymbol{y_{s,t}} - \overline{\boldsymbol{y_s}})^2\right]^{0.5}} \right\}^{2}$$

Équation 9 : Coefficient de détermination R^2

où R^2 est la performance métrique (coefficient de détermination), N est le nombre d'observations, $y_{s,t}$ et $y_{0,t}$ sont respectivement les valeurs modélisées et observées à l'instant t, et $\overline{y_s}$ et $\overline{y_o}$ leur moyenne. Pour compléter cette

mesure, la racine normalisée de l'erreur quadratique moyenne ou *Normalization Root Mean Square Error* (NRMSE) est également présentée dans le Tableau 3. La NRMSE est la normalisation de la RMSE. Cette dernière est une mesure de la déviation de la moyenne des observations par rapport à la modélisation. La normalisation de cette mesure, la NRMSE, est interprétable comme une fraction des résultats expérimentaux non résolue par le modèle. L'expression de la NRMSE (Biondi et al., 2012) est :

$$\boldsymbol{NRMSE = abs}\left\{\frac{\mathbf{1}}{\overline{\boldsymbol{y_o}}}\left[\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{N}}\sum_{\boldsymbol{t=1}}^{\boldsymbol{N}}\left|\boldsymbol{y_{s,t}-y_{o,t}}\right|^{\mathbf{2}}\right]^{\mathbf{1/2}}\right\}$$

Équation 10 : NRMSE

Ces deux mesures, appliquées aux valeurs de pH et au plomb en solution en fonction du pH, dans les deux cas d'étude (Zeida et Mibladen), sont présentées dans le Tableau 3. Ces résultats permettent de valider les hypothèses de modélisation et la correspondance entre les valeurs expérimentales et de modélisation. Le coefficient de détermination R^2 est proche de 1 (entre 0.729 et 0.965), ce qui signifie que le modèle représente entre 72% et 97% la distribution des points expérimentaux. Dans le sens inverse, la proportion des résultats non représentatifs par le modèle varie entre 7 à 22% d'après le calcul du NRMSE. Comme le présentent les graphiques 1 et 3, le modèle associé aux résultats des échantillons de Zeida est un peu moins bien résolue que ceux des échantillons de Mibladen. Cette différence se retrouve dans les valeurs de NRMSE et de R^2.

Tableau 3 : Mesure de performance des différents résultats de modélisation

Figure number	Characteristics	NRMSE (Normalization Root Mean Square Error)	R^2 Coefficient of determination
Figure 1a	pH = f(Eq H^+ added) for Zeida	21.6%	0.965
Figure 1b	pH = f(Eq H^+ added) for Mibladen	7.50%	0.963
Figure 3a	Pb = f(pH) for Zeida	18.6%	0.729
Figure 3b	Pb = f(pH) for Mibladen	7.11%	0.825
Zida mean		**20.1%**	**0.847**
Mibladen mean		**7.30%**	**0.894**

4. Conclusion

L'objectif de cette étude porte sur la caractérisation des mécanismes de mobilisation du plomb et sa spéciation en fonction du pH, dans le but de mieux gérer ces déchets miniers. L'enjeu principal consiste à la mise en place et l'application d'une méthodologie associant expérimentation et modélisatio. Cette nouvelle méthodologie montre un réel intérêt et une capacité importante à représenter les mécanismes prépondérants sur le pH et la mobilisation du plomb mais également une spéciation précise de ce dernier en fonction du pH.

Le test de capacité de neutralisation acido-basique a mis en évidence des pouvoirs tampons différents entre les échantillons selon les quantités de carbonates présents. Cette différence fait office de représentation des deux phénomènes de drainage minier : le drainage minier acide et le drainage neutre contaminé. La modélisation géochimique associée aux résultats expérimentaux est très satisfaisante et confirmée par les valeurs des mesures métriques présentées. L'association entre les résultats expérimentaux et la modélisation géochimique est très pertinente pour étudier l'impact des phases solides sur le pouvoir tampon, la mobilisation et la spéciation du plomb en fonction du pH.

Ce sont les phases carbonatées (dolomite et calcite) qui ont un pouvoir tampon fort et caractéristique du drainage neutre contaminé. La dissolution des phases minérales cristallisées contenant du plomb et la rétention du plomb par complexation de surface sur les hydroxydes de fer sont, dans les deux cas d'étude, les phénomènes déterminant pour la mobilisation du plomb en solution. Malgré des pouvoirs tampons différents, la mobilisation du plomb suit les mêmes tendances en fonction du pH, mais avec des concentrations bien supérieures dans le cas du DMA. Les résultats de spéciation du plomb en fonction du pH sont cohérents avec la bibliographie mais ils permettent surtout de décrire précisément l'évolution des différentes phases porteuses du plomb en fonction du pH. Ils permettent également de déterminer la spéciation du plomb en phase liquide et éclairent ainsi sur la toxicité potentielle des lixiviats produits par ces déchets.

Cette étude permet une compréhension fine de l'état du système en supposant que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Afin de mieux appréhender ces mécanismes en conditions naturelles, il serait intéressant de coupler ces informations avec des expériences et un modèle adaptés à des conditions dynamiques afin d'introduire les cinétiques de dissolution des phases solides. De plus, cette étude se concentre sur la mobilisation du plomb en fonction du pH mais le modèle et les analyses peuvent être consolidés en travaillant sur d'autres éléments traces métalliques et en rajoutant les éléments majeurs (Drapeau et al., 2018a). Il est important de garder à l'esprit que le travail sur ces matrices complexes n'a pas inclu tous les paramètres. Afin de consolider le modèle et introduire tous les paramètres, il serait intéressant de travailler sur l'analyse de la matrice solide après lixiviation de l'ANC/BNC.

5. Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Nathalie Dumont et David Lebouil (DEEP) et Myriam Hammada (LEHNA) pour leur assistance technique et leurs analyses analytiques.

6. Bibliographie

AFNOR CEN/TS 14429, 2015. Characterization of waste. Leaching behavior tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.

Alloway, B.J., 1995. Heavy metals in soils Blackie Academic and Professional. Lond. UK.

Argane, R., El Adnani, M., Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Khalil, A., Hakkou, R., Taha, Y., 2016. Geochemical behavior and environmental risks related to the use of abandoned base-metal tailings as construction material in the upper-Moulouya district, Morocco. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 598–611.

Asavapisit, S., Fowler, G., Cheeseman, C.R., 1997. Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes. Cem. Concr. Res. 27, 1249–1260.

Baghdad, B., Naimi, M., Bouabdli, A., Sonnet, P., Lutts, S., 2006. Heavy Metals in Tailings, Soils and Vegetation. Ecol. Mediterr. 32, 86.

Barceloux, D.G., Barceloux, D., 1999. Chromium. J. Toxicol. Clin. Toxicol. 37, 173–194.

Benvenuti, M., Mascaro, I., Corsini, F., Lattanzi, P., Parrini, P., Tanelli, G., 1997. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy). Environ. Geol. 30, 238–243.

Benzaazoua, M., Bussière, B., Dagenais, A.-M., Archambault, M., 2004. Kinetic tests comparison and

interpretation for prediction of the Joutel tailings acid generation potential. Environ. Geol. 46, 1086–1101.

Biondi, D., Freni, G., Iacobellis, V., Mascaro, G., Montanari, A., 2012. Validation of hydrological models: Conceptual basis, methodological approaches and a proposal for a code of practice. Phys. Chem. Earth Parts ABC, Estimating and representing uncertainty in applied hydrology, hydraulics and water quality studies 42, 70–76. https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.07.037

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisener, C.G., 2003. The geochemistry of acid mine drainage. Treatise Geochem. 9, 612.

Bouabdli, A., Saidi, N., M'Rabet, S., Escarre, J., 2005. M. Leblanc (2005). Heavy metal transport by the Moulouya River (Morocco). Rev Sci Eau 18, 199–213.

Bussiere, B., 2007. Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. Can. Geotech. J. 44, 1019–1052.

Chatain, V., Benzaazoua, M., Cazalet, M.L., Bouzahzah, H., Delolme, C., Gautier, M., Blanc, D., De Brauer, C., 2013. Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. Environ. Sci. Pollut. Res. 20, 51–59.

Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P., Bussière, B., 2011. Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills: A leaching test-based assessment. J. Hazard. Mater. 185, 1467–1476. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.070

Drapeau, C., Delolme, C., Blanc, D., Chatain, V., Gautier, M., Lassabatere, L., 2018a. Release and spectiation of major and trace elements in storwater sediments: experimentations and geochemial modeling. Brouillon.

Drapeau, C., Delolme, C., Chatain, V., Gautier, M., Blanc, D., Benzaazoua, M., Lassabatère, L., 2017. Spatial and Temporal Stability of Major and Trace Element Leaching in Urban Stormwater Sediments. Open J. Soil Sci. 7, 347. https://doi.org/10.4236/ojss.2017.711025

Drapeau, C., Delolme, C., Vézin, C., Blanc, D., Baumgarti, T., Edraki, M., 2018b. Impact of calcite on pyrite solubility mine drainage: an investigation using pure phases and geochemical modelling. En Soumission Chez Mine Water End Environ.

Dzombak, D.A., 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons.

El Hachimi, M.L., El Founti, L., Bouabdli, A., Saidi, N., Fekhoui, M., Tassé, N., 2007. Pb et As dans des eaux alcalines minières: contamination, comportement et risques (mine abandonnée de Zeïda, Maroc). Rev. Sci. EauJournal Water Sci. 20, 1–13.

El Kheir, S.B., Oubbih, J., Saidi, N., Bouabdli, A., 2008. Uptake and fixation of Zn, Pb, and Cd by Thlaspi caerulescens: application in the cases of old mines of Mibladen and Zaida (West of Morocco). Arab. J. Geosci. 1, 87–95.

Engelsen, C.J., van der Sloot, H.A., Wibetoe, G., Petkovic, G., Stoltenberg-Hansson, E., Lund, W., 2009. Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling. Cem. Concr. Res. 39, 446–459. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.02.001

Fanfani, L., Zuddas, P., Chessa, A., 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. J. Geochem. Explor. 58, 241–248. https://doi.org/10.1016/S0375-6742(96)00059-3

Gao, L., Chen, J., Tang, C., Ke, Z., Wang, J., Shimizu, Y., Zhu, A., 2015. Distribution, migration and potential risk of heavy metals in the Shima River catchment area, South China. Environ. Sci. Process. Impacts 17, 1769–1782. https://doi.org/10.1039/C5EM00156K

Glass, G.K., Buenfeld, N.R., 1999. Differential acid neutralisation analysis. Cem. Concr. Res. 29, 1681–1684.

Hakkou, R., Benzaazoua, M., Bussière, B., 2008. Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 2. Mine waste geochemical behavior. Mine Water Environ. 27, 160–170.

Halim, C.E., Short, S.A., Scott, J.A., Amal, R., Low, G., 2005. Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. J. Hazard. Mater. 125, 45–61. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.046

Izquierdo, M., Tye, A.M., Chenery, S.R., 2013. Lability, solubility and speciation of Cd, Pb and Zn in alluvial soils of the River Trent catchment UK. Environ. Sci. Process. Impacts 15, 1844–1858. https://doi.org/10.1039/C3EM00370A

Lapakko, K.A., Antonson, D.A., Wagner, J.R., 1997. Mixing of limestone with finely-crushed acid producing rock. ICARD Vanc. 1345–1360.

Marsalek, J., Watt, W.E., Anderson, B.C., 2006. Trace metal levels in sediments deposited in urban stormwater management facilities. Water Sci. Technol. 53, 175–183. https://doi.org/10.2166/wst.2006.051

Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Tipping, E., 2003. Generic NICA−Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. Environ. Sci. Technol. 37, 958–971. https://doi.org/10.1021/es0258879

Othmani, M.A., Souissi, F., Bouzahzah, H., Bussière, B., Da Silva, E.F., Benzaazoua, M., 2015. The flotation tailings of the former Pb-Zn mine of Touiref (NW Tunisia): mineralogy, mine drainage prediction, base-metal speciation assessment and geochemical modeling. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 2877–2890.

Parkhurst, D.L., Appelo, C., others, 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.

Peyronnard, O., Blanc, D., Benzaazoua, M., Moszkowicz, P., 2009. Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis: Part II: use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification. Cem. Concr. Res. 39, 501–509.

Ramos, L., Hernandez, L.M., Gonzalez, M.J., 1994. Sequential Fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or near Doñana National Park. J. Environ. Qual. 23, 50–57. https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300010009x

Roessler, J.G., Townsend, T.G., Ferraro, C.C., 2015. Use of leaching tests to quantify trace element release from waste to energy bottom ash amended pavements. J. Hazard. Mater. 300, 830–837. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.028

Shu, W.S., Ye, Z.H., Lan, C.Y., Zhang, Z.Q., Wong, M.H., 2001. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. Environ. Int. 26, 389–394.

Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 2000. Chimie des milieux aquatiques. Chim. Milieux Nat.

Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. Science 167, 1121–1123.

Van der Molen, D.T., Pintér, J., 1993. Environmental model calibration under different specifications: an application to the model SED. Ecol. Model. 68, 1–19.

Van der Sloot, H.A., Van Zomeren, A., Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., Scharff, H., 2005. Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters, in: Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy. Report ECN-RX-05-164, Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari. Energy Research Centre of the Netherlands, Petten, Www. Ecn. Nl.

World Health Organization, 2004. Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization.

Zuo, X., Fu, D., Li, H., 2012. Speciation distribution and mass balance of copper and zinc in urban rain, sediments, and road runoff. Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 4042–4048. https://doi.org/10.1007/s11356-012-0907-z

Cinquième partie

Mise en place d'une méthodologie générale basée sur l'association d'une phase expérimentale et de modélisation géochimique

Méthodologie générale

Au delà des résultats expérimentaux et des informations acquises sur le comportement géochimique des deux types de matrices complexes étudiées, nous souhaitons consacrer cette partie à la mise en relief de points clés méthodologiques sur le couplage entre expérimentation et modélisation géochimique dans la perspective de pouvoir appliquer cette méthode à d'autres matrices et d'autres approches expérimentales. Cette partie est illustrée à partir des résultats déjà présentés et de résultats complémentaires acquis lors de l'optimisation de la modélisation des batchs ANC.

Nous aborderons dans un premier temps, l'intérêt des mesures ANC-BNC pour étudier les mécanismes à l'équilibre thermodynamique. Nous traiterons ensuite de la méthodologie d'exploitation des courbes expérimentales que nous proposons et nous démontrerons la non additivité des mécanismes de dissolution des phases solides. Nous présenterons de manière détaillée le rôle de certains mécanismes géochimiques dans la modélisation des batchs : complexation de surface sur la matière organique ou sur d'autres surfaces solides et prise en compte de la phase gazeuse dans les batchs. Nous terminerons par un bilan qui présentera les points clefs de la modélisation géochimique représentative d'un test ANC-BNC ainsi que les étapes principales à prendre en compte dans ce type de méthode.

1 Un protocole expérimental modélisable à l'équilibre

Le test expérimental ANC-BNC utilisé dans les différents cas d'étude de ce doctorat a le principal avantage de permettre à chacun des batchs d'atteindre l'équilibre thermodynamique à la fin du temps de mise en contact.

Le graphique présenté par la figure 01 illustre l'atteinte de l'équilibre thermodynamique des batchs. Chaque point expérimental correspond à un batch donné, avec une quantité d'acide ou de base définie. La stabilité du pH entre les deux mesures à 44 et 48 heures permet, en comparaison avec les mesures de l'état initial à t=0, de conforter cette hypothèse. Cette observation est d'autant plus importante que le principe même de la modélisation qui est associé à ce test ANC-BNC suppose l'équilibre thermodynamique en chacun des points du modèle.

On peut donc modéliser ces résultats expérimentaux avec des réactions géochimiques et des constantes de réactions basées sur l'hypothèse d'équilibre thermodynamique tel que PHREEQC le prend en compte. En cas contraire, il aurait fallu implémenter des cinétiques de précipitation et dissolution pour les phases en présence, ce qui peut s'avérer ardu et compliqué. Néanmoins, cela n'exclut pas que cet aspect ne soit pas respecté pour d'autres matrices solides. On suggère donc de surveiller le pH en fin de temps de contacts par deux mesures espacées de quelques heures pour s'assurer de l'atteinte de l'équilibre.

Ce cas d'étude présenté ici correspond à l'expérimentation ANC-BNC de l'article 1 et 2 : échantillonnage de 2015 sur les sédiments de bassin d'infiltration DjR.

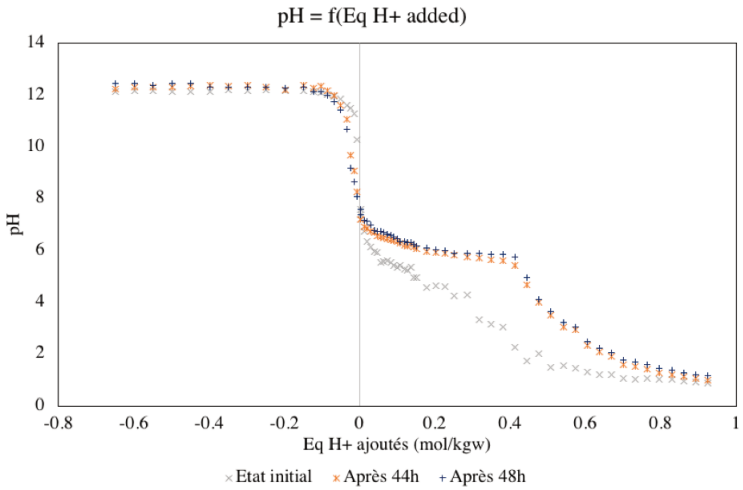


FIGURE 01 – Illustration de cinétique pour le pH : évolution entre t=0, t=44h et t=48h

2 Optimisation et exploitation des données

Un des premiers points méthodologique apportés par ces études porte sur la pertinence et les moyens d'exploitation des données expérimentales et particulièrement de l'évolution du pH en fonction des équivalents H^+ ajoutés. L'utilisation de la courbe d'évolution du pH transformée par dérivation est tout de suite apparue comme pertinente (GLASS et BUENFELD 1999 ; PEYRONNARD et al. 2009).

La figure 02 présente les limites de la courbe utilisée classiquement lors d'un test de capacité de neutralisation acido-basique, dans un cas d'étude fictif. Effectivement, la visualisation de la courbe permet de préciser les différents pouvoirs tampons de l'assemblage minéral étudié mais il est délicat d'avoir des informations précises sur : (i) le pH exact de la zone tampon et (ii) la quantité d'acide nécessaire pour la neutraliser. Ainsi, le pH exact de la zone tampon est donné par l'extrémité du pic de la courbe transformée. La quantité d'acide nécessaire pour passer cette zone tampon est définie par l'aire sous la courbe.

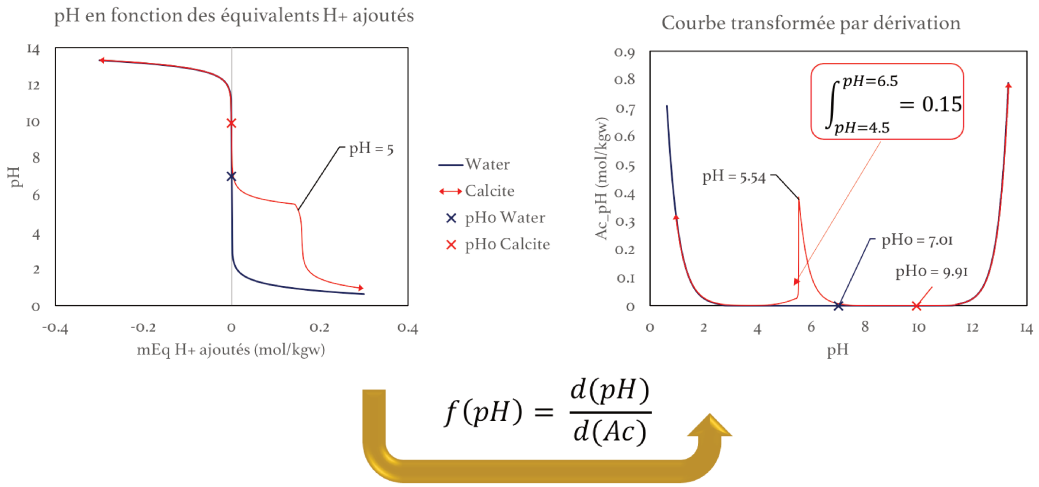


FIGURE 02 – Illustration de l'utilité de la courbe transformée

L'application de cette méthode dans le cas des sédiments urbains de Django Reinhardt nous aide ainsi à identifier les zones tampons de manière précise ainsi que les quantités d'acides et donc de phase solide dissoute pour chaque zone tampon. Mais cette alternative de représentation permet également d'avoir une visualisation de l'évolution des différentes mesures et des résultats de la modélisation en fonction du pH. La figure ainsi produite

peut être superposée avec des diagrammes de dissolution et précipitation des phases ou de mobilisation des éléments. Elles permettent aussi de donner une idée de la spéciation des éléments en fonction du pH. Toutes ces utilisations sont présentées par la figure 03 sur un exemple.

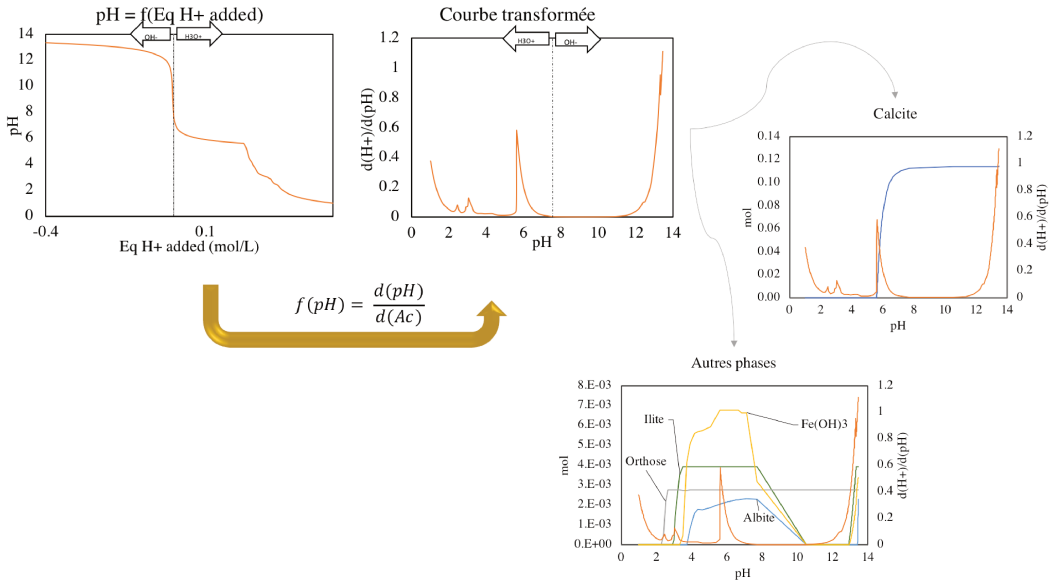


FIGURE 03 – Illustration de l'utilité de la courbe de l'évolution du pH transformée : exemple de l'évolution des phases solides des sédiments du bassin DjR en fonction du pH lors du test ANC-BNC

3 Méthodologie de modélisation géochimique de l'ANC-BNC

La figure 04 reprend l'illustration des différents mécanismes de mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques présentés précédemment dans le chapitre 1 de la partie État de l'art (SPOSITO 2004 ; SIGG, STUMM et BEHRA 2000 ; ALLOWAY 1995 ; MANCEAU, MARCUS et TAMURA 2002). Pour chacun des mécanismes, on associe le code PHREEQC utilisé. Les principaux compartiments proposés par le logiciel s'articulent entre eux et permettent de prendre en compte une grande quantité de mécanismes.

Le compartiment **EQUILIBRIUM_PHASES**, le plus souvent utilisé, permet d'introduire les phénomènes de dissolution et de précipitation des phases solides. Il est possible de modifier ou d'introduire des nouvelles phases dans la database, associée à leur produit de solubilité (ou constante d'équilibre). Les quantités initiales pour chacune des phases sont définies au sein du bloc. La première valeur associée à la phase fixe l'indice de saturation à 0 (équilibre thermodynamique). Il est également possible d'introduire uniquement la possibilité de dissolution (et non de précipitation) d'une phase. C'est par exemple utile pour empêcher le modèle de précipiter du quartz.

Le compartiment utilisé pour introduire les mécanismes de complexation de surface (**SURFACE**) permet de représenter les phénomènes de complexation liées à la matière organique mais également la complexation sur une phase présente dans le bloc précédent, notamment les oxydes et hydroxides de fer. Les sites de complexation de surface sont préalablement mis à l'équilibre avec les élémnets qui sont susceptibles d'être sorbés. Cette situation initiale doit être cohérente avec la concentration ou proportion des éléments majeurs ou traces métalliques sur l'on estime être piégés sur la MO ou les oxydes de fer. L'introduction de la dissolution de la phase porteuse, comme pour les hydroxydes de fer, permet de combiner les deux mécanismes que sont la dissolution/précipitation et la complexation de surface.

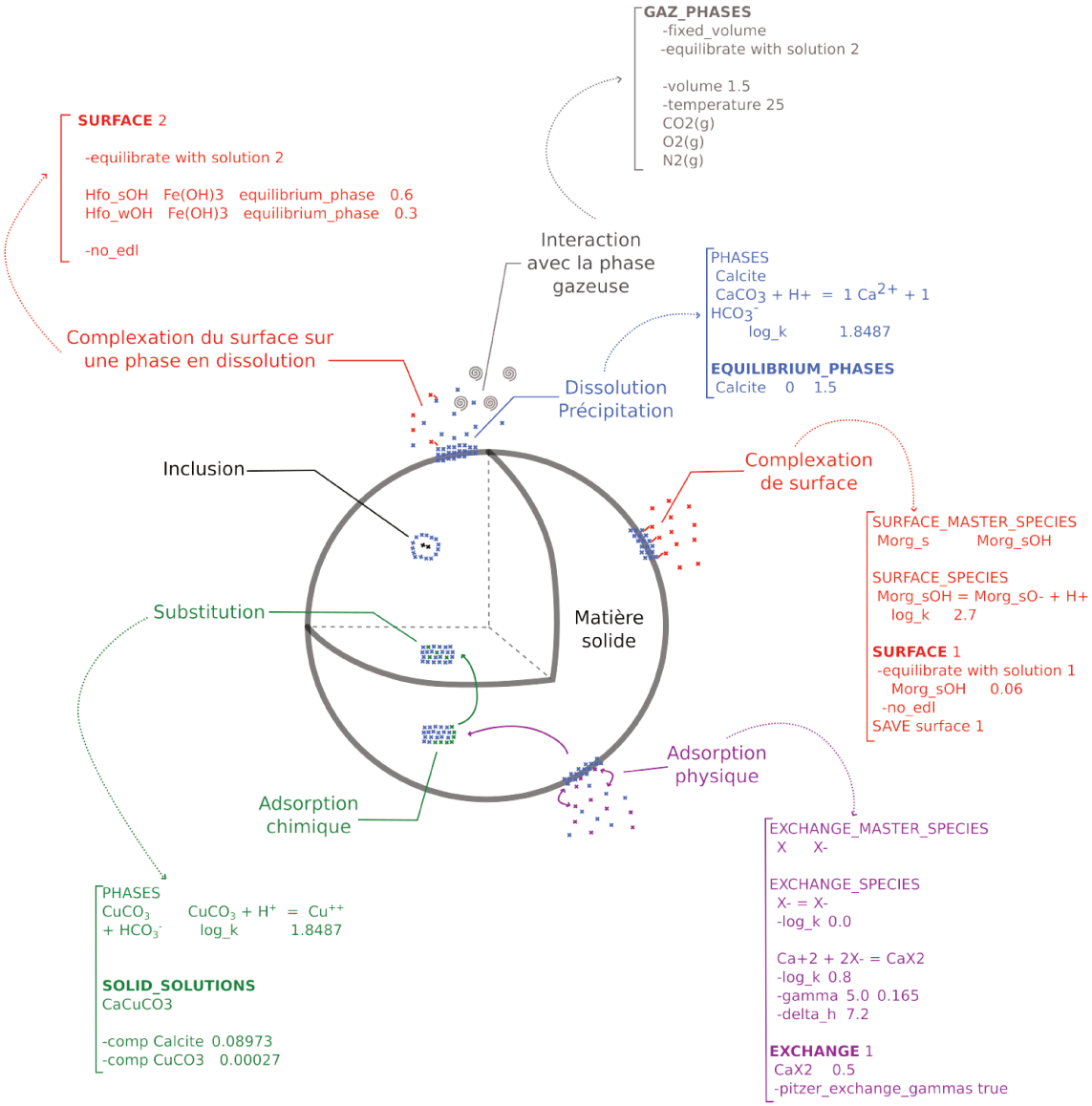


FIGURE 04 – Illustration des différents mécanismes de mobilisation des ETM

Cela permet ainsi de modéliser la diminution du nombre de sites de surfaces sur une phase en cours de dissolution.

Le compartiment **GAZ_PHASES** est particulièrement important lorsqu'il s'agit de comprendre les mécanismes de mobilisation de matrices carbonatées ou sulfurées, en conditions de contact avec une phase gazeuse non négligeable dans les réacteurs. En effet, dans un réacteur de 250 mL content 100 mL de solution, il y a donc environ 1,5 fois le volume de gaz pour le volume de solution. Pour représenter l'expérimentation d'ANC-BNC, le volume de la phase gazeuse est fixé, les pressions partielles initiales sont celles de l'atmosphère ou mise en équilibre avec la solution du batch neutre. Afin d'affiner les paramètres correspondant au mieux aux résultats expérimentaux et aux pratiques expérimentales, il est possible d'adapter le volume initial. Il est également possible d'imposer les pressions partielles initiales des différents gaz pris en compte.

Pour compléter ces blocs principaux, il existe les compartiments **EXCHANGE** représentant le phénomène d'adsorption physique (échange cationique) et le compartiment **SOLID_SOLUTIONS** qui permet de représenter globalement les phénomènes d'adsorption chimique et de substitution (formation de solution solide) (STUMM et MORGAN 2012).

Seul le phénomène d'inclusion n'est pas représenté dans ce modèle géochimique. Les

processus d'inclusion et de substitution sont supposés caractérisés par une cinétique lente et peu probable dans le contexte expérimental de cette étude. Ainsi, il parait raisonnable de représenter fidèlement le test ANC-BNC sans prendre en compte ce dernier mécanisme. Pour conclure, ce travail a permis de mettre en place un code de modélisation géochimique très complet et parfaitement représentatif du protocole expérimental.

4 Étude et modélisation de la mobilité des éléments majeurs : une étape préalable indispensable

C'est principalement l'article sur les phases pures (article 3) qui a permis également d'appréhender une étude fine des phases majeures et des éléments libérés par ces phases majeures. Les études se concentrent encore trop souvent sur la mobilisation des polluants et donc des ETM mais leurs interactions avec les majeurs conditionnent leur rétention potentielle mais également leur spéciation. Ainsi, ce travail sur des phases pures a permis de valider la méthodologie sur la mobilisation des éléments majeurs et de souligner la nécessité de prendre en compte les majeurs pour comprendre la mobilisation des polluants.

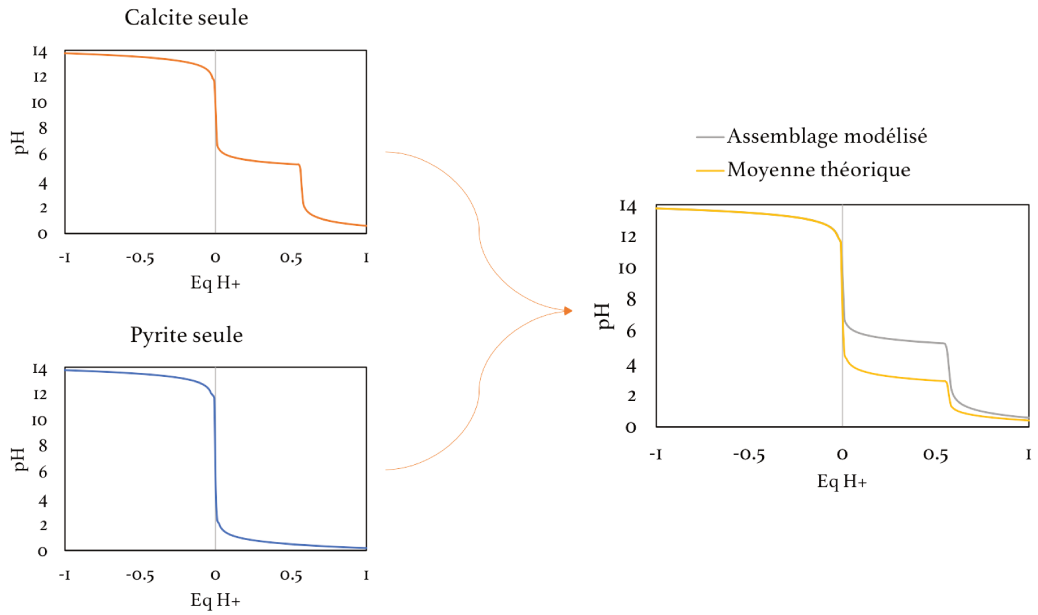


FIGURE 05 – Illustration de l'importance des phases majeures

Cette étude a montré la non-additivité des processus géochimiques propres à certaines phases minérales majeurs et donc l'interdépendance que peuvent avoir ces phases entre elles. Cette notion est illustrée par la figure 05. Une étude spécifique de l'effet tampon de la calcite et la pyrite seule dans des batchs ANC-BNC et ensuite comparé à l'effet tampon d'un mélange de ces deux phases. La moyenne théorique présentée dans la figure 05 correspond à la moyenne arithmétique des deux courbes (calcite seule et pyrite seule). Ainsi, il parait nécessaire de comprendre préalablement le rôle des phases minérales majeures sur l'effet tampon, leur réaction de dissolution ainsi que la libération des éléments constitutifs de ces minéraux avant de s'intéresser au devenir des ETM. Ce sera donc la première étape de la méthodologie générale applicable à d'autres matrices solides : établir une première étude calibrée sur les paramètres physico-chimiques principaux (pH, potentiel d'oxydoréduction et conductivité) et les éléments majeurs.

5 Nécessité de prendre en compte la matière organique

Certaines matrices solides polluées ont des teneurs très élevées en matières organiques (au delà de 10% en masse). C'est le cas des sédiments urbains de bassin d'infiltration étudiés dans cette thèse. Il convient donc d'intégrer ce compartiment dans la modélisation. La matière organique peut être assimilée, dans ce cas, à un acide faible présentant un ensemble de sites d'échanges de protons.

La complexation de surface des éléments majeurs et traces métalliques peut être intégrée à l'assemblage du modèle géochimique par le bloc **SURFACE**. Il permet de définir la quantité de sites de complexation (d'échange de protons) et le type de site de chacune des surfaces considérées. Trois approches sont disponibles dans PHREEQC : les surfaces à double couche diffuse (DDL) selon les processus définis par *Dzombak et Morel*, les surfaces dites de *Complex Distribution MUltiSIte Com ou CD-MUSIC* définis par *Hiemstra et Van Riemsdijk* et les surfaces non électrostatiques (Dzombak 1990 ; Hiemstra et Van Riemsdijk 1996). Dans notre cas d'étude, nous travaillerons sur ce dernier scénario (car le plus simple et ne nécessitant pas l'optimisation d'un nombre important de paramètres pour ce seul mécanisme) et ne prendrons donc pas en compte les processus électrostatiques. Cette approche considère deux types de sites de complexation pour un solide donné : un site de complexation dit "fort" et un site de complexation dit "faible". La définition de l'état initial de la surface est une étape délicate dans le modèle. Elle peut être définie implicitement à partir de sa mise en équilibre avec une solution de composition fixe ou explicitement en définissant les quantités initiales d'éléments majeurs ou traces métalliques présents sur la surface. Ces informations peuvent être tirées d'extractions sélectives par exemple.

La complexation de surface des éléments sur la matière organique suit la réaction 1, associée à la constante de Langmuir L (équation 2). La représentation de la matière organique est donc définie par l'utilisateur et rajoutée à la base de données. Les constantes de Langmuir de ces exemples et des données utilisées pour le travail de l'article des sédiments urbains du bassin d'infiltration DjR proviennent d'une analyse utilisant le modèle NICA-Donnan des travaux de *Milne* (Milne et al. 2003).

$$\equiv S + M \leftrightharpoons \equiv\ SM \tag{1}$$

$$L = \frac{[\equiv SM]}{[M].[\equiv S]} = \frac{[Q]}{[M].(Q_{max} - Q)} \tag{2}$$

où L est la constante de Langmuir et Q la quantité adsorbée.

Pour démontrer le rôle de la MO sur les propriétés acido-basiques des surfaces solides, nous avons mené un travail sur l'impact de la quantité de matière organique, en pourcentage par rapport à la quantité de phases minérales, sur le pH_0 (pH sans ajout de base ou d'acide) et le pouvoir tampon. La représentation graphique du pH_0 en fonction du pourcentage de matière organique dans un exemple d'assemblage met en évidence son pouvoir acidifiant (figure 06). Le pH_0 est très vite impacté en présence de matière organique. Cependant, on atteint une asymptote en acide où l'ajout de la MO finit par ne plus impacter le pH_0.

La matière organique possède donc un pouvoir tampon. Les graphiques de la figure 07 présentent le pouvoir tampon de la MO en fonction des proportions de MO. Il faut un ajout de bases de plus en plus grand pour atteindre l'asymptote basique lorsque les concentrations en MO augmentent. La courbe dérivée souligne bien l'existence de deux zones tampons qui correspondent aux constantes de la MO autour de valeurs respectives de pH de 3 et 8 (Milne et al. 2003).

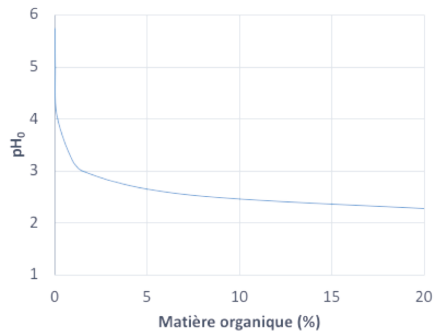


FIGURE 06 – Impact de la matière organique sur le pH_0 (contact avec de l'eau pure)

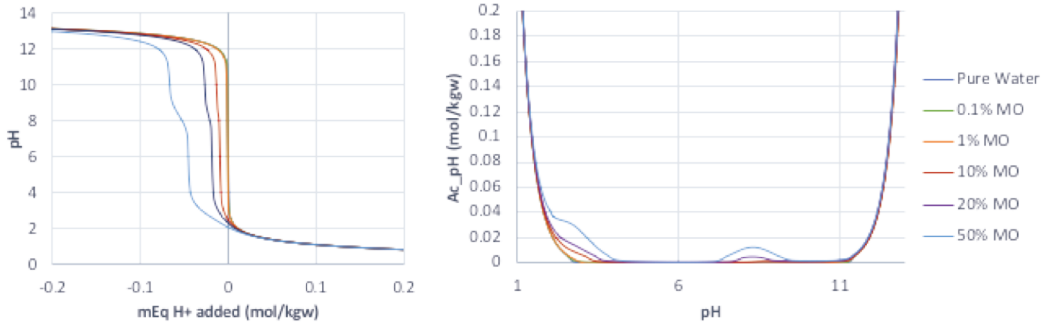


FIGURE 07 – Impact de la matière organique sur le pouvoir tampon dans un test ANC-BNC en fonction des équivalents H^+ ajoutés

Il est important de souligner que l'impact de la MO commence à être significatif lorsqu'elle dépasse les 1% en masse. Cette première observation conditionne la méthodologie générale : il sera donc pertinent d'introduire la MO dans un modèle géochimique lorsque la matrice solide étudiée sera constituée de plus de 1% de MO, ce qui est largement le cas pour une grande majorité des sédiments urbains. Il ne sera pas nécessaire de la prendre en compte dans les déchets miniers.

Cette analyse souligne l'importance de la matière organique dans les processus de rétention sur ses sites de complexation de surface. Il en serait de même d'autres types de surfaces, modulo l'affinité des éléments majeurs et traces métalliques pour cette surface définie par la valeur des constantes d'équilibre. Effectivement, cette complexation joue également un rôle majeur dans la rétention et la mobilisation des éléments, comme le montrent les articles 2 (Partie 3 - Chapitre 2) et 4 (Partie 4 - Chapitre 2). La modélisation géochimique sur PHREEQC permet d'introduire, en plus du phénomène de complexation pure, la dissolution de la phase sur laquelle les éléments peuvent se complexer. Cela permet de prendre en compte différents mécanismes dépendants les uns des autres. Ainsi, la quantité des sites de complexation potentiels diminue au fur et à mesure de la dissolution de la phase en question. La prise en compte de la dissolution de la MO n'a pas été prise en compte ici.

6 Prise en compte de la phase gazeuse

La phase gazeuse n'a encore jamais été prise en compte dans les travaux qui associent approche expérimentale et modélisation géochimique, en effet, les études précédentes supposaient majoritairement une influence négligeable. Cependant, la phase gazeuse joue un rôle sur la dissolution de phases minérales. Le protocole expérimental de l'ANC-BNC impose le ratio liquide/solide de 10 mais ne donne aucune information sur la taille du contenant. Les

contenants sont souvent plus grands que les volumes de solution et de solide réunis. Ainsi, il y a donc une partie du batch contenant de l'air atmosphérique à l'état initial. Hors, cette phase gazeuse contient des éléments qui peuvent interagir avec la solution et/ou la phase solide : du dioxyde de carbone (CO_2), du diazote (N_2) ou encore du dioxygène (O_2).

Cette partie présente les conséquences de la prise en compte de cette phase gazeuse sur le pH, la dissolution de certaines phases et la mobilisation des éléments majeurs. Pour démontrer cet effet, nous allons réutiliser un assemblage minéral théorique représentant les deux phases minérales majeures en terme de réactivité pour les déchets miniers étudiés. Il est constitué de calcite (0,2 mol/L), pyrite (0,017 mol/L)) et quartz (0,17 mol/L). L'étude porte sur trois *scénarii* illustrés par la figure 08 : sans prise en compte de la phase gazeuse (batch fermé), prise en compte de la phase gazeuse en volume limité, correspondant au volume réel dans le batch (batch réel) et le dernier représentant un contenant ouvert à l'atmosphère, soit une pression partielle fixée et un volume illimité (batch ouvert).

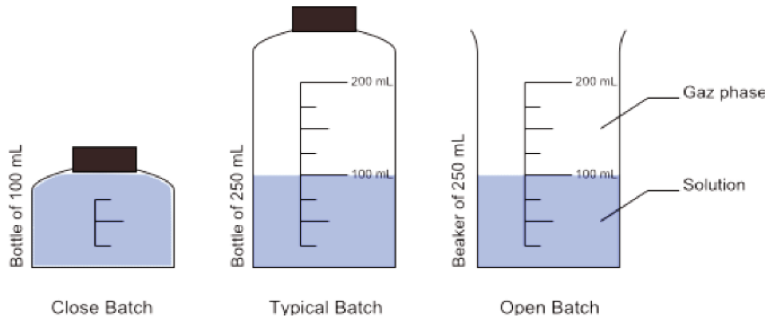


FIGURE 08 – Illustration des trois types de batchs étudiés

Le premier impact constaté sur le modèle en fonction des trois scénarios porte sur le pH_0 (pH sans ajout de base ou d'acide). et le pouvoir tampon de l'assemblage qui est principalement dû au pouvoir tampon de la calcite. Ces observations sont présentées sur la figure 09. Plus la quantité de gaz est importante, plus le pH_0 est acide, ce qui confirme le pouvoir acidifiant de cette phase gazeuse. Par ailleurs, le pouvoir tampon n'est pas du même ordre en fonction des scénarios. La zone tampon est neutralisée à $pH = 5,7$ lorsque le batch est ouvert à l'atmosphère alors qu'elle est neutralisée à $pH = 5,2$ lorsque le batch est totalement isolé à l'atmosphère, comme le montrent les pics de la courbe d'évolution du pH transformée. Il existe également une différence entre l'asymptote en zone acide du scénario de batch fermé par rapport aux deux autres.

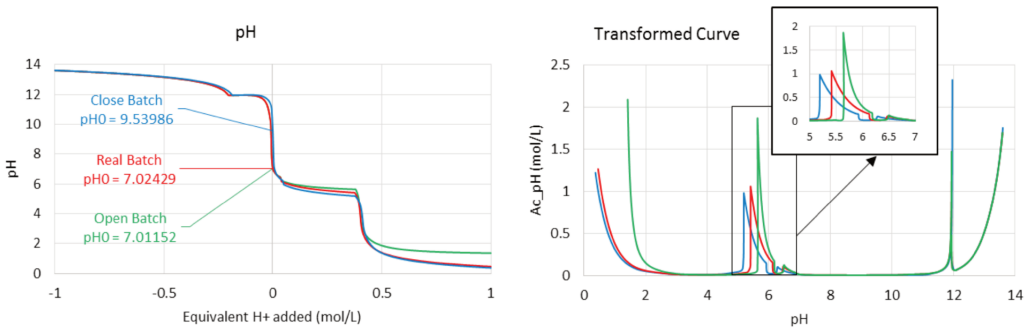


FIGURE 09 – Impact de la phase gazeuse sur le pH

Le second point important de ce travail porte sur l'impact de la phase gazeuse sur la dissolution des phases minérales. Dans notre cas d'étude, l'impact sur la dissolution de la calcite et de la pyrite est présenté dans la figure 010. Ces résultats sont cohérents avec les précédents puisque, dans cet exemple, c'est principalement la calcite qui impacte le pH

et le pouvoir tampon de l'assemblage. Les différents scénarios n'ont pas d'impact sur les quantités totales de calcite dissoute. En revanche, ils ont un impact sur les quantités de pyrite dissoute dans l'assemblage. La différence entre le cas du "Real batch" et du "Open batch" n'est pas significative sur la dissolution de la pyrite mais très importante avec le batch sans atmosphère.

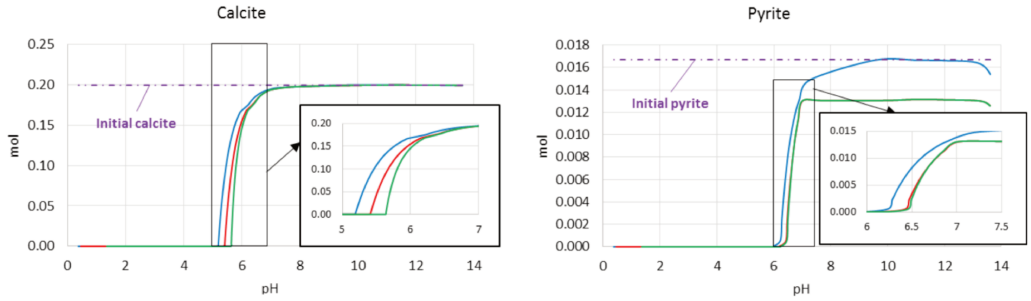


FIGURE 010 – Impact de la phase gazeuse sur la dissolution de la calcite et de la pyrite

Enfin, l'impact de ces scénarios se fait également ressentir sur la mobilisation des éléments comme le présente la figure 011. En conséquence de l'impact sur la dissolution des phases porteuses, la mobilisation des éléments majeurs est donc impactée. Cette observation permet d'ouvrir le champ des possibles sur l'impact de cette phase gazeuse sur la mobilisation des autres éléments majeurs mais également des éléments traces métalliques.

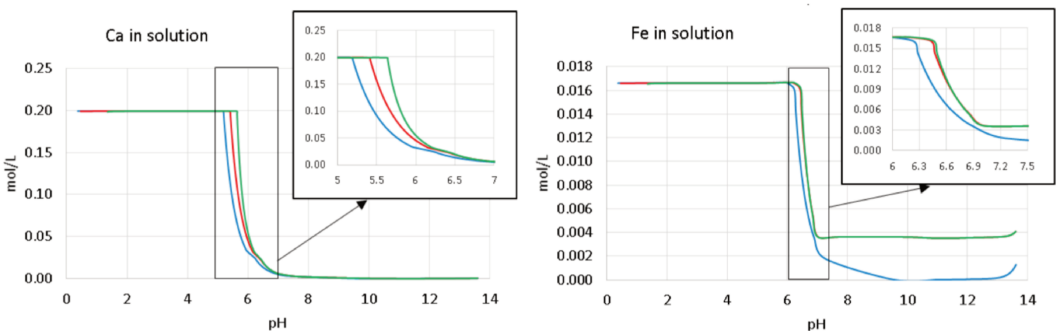


FIGURE 011 – Impact de la phase gazeuse sur la mobilisation du calcium et du fer

Sur cet exemple simple d'étude, le rôle de la phase gazeuse s'explique par l'impact du diazote (N_2), du dioxygène (O_2), et du dioxyde de carbone (CO_2). Les teneurs de ces gaz présents dans la phase gazeuse, en fonction du pH, sont représentées par la figure 012.

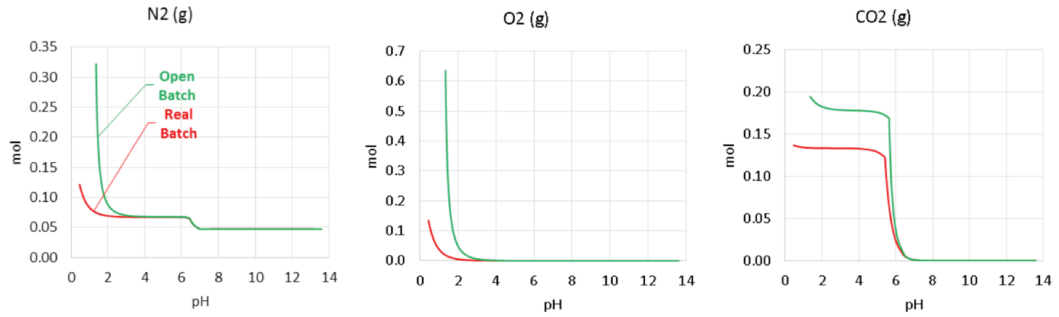


FIGURE 012 – Quantités des phases gazeuses du batch en fonction du pH selon les scénarios

L'autorisation de production du N_{2g} sous sa forme gazeuse n'est possible que lorsqu'il existe une phase gazeuse dans le modèle. Cette production du N_{2g}, dans les batchs ouvert ou réel, à l'inverse du batch fermé, a un impact sur le potentiel d'oxydoréduction de la solution.

Hors, le potentiel d'oxydoréduction influence la dissolution de la pyrite et de la mobilisation du fer. Cela est représenté par le pic de production lorsque $6 < \text{pH} < 6,5$. Par ailleurs, en zone acide, la production "illimitée" de N_2 du batch ouvert tamponne la solution lors de l'ajout de HNO_3 (figure 09).

Le pouvoir d'oxidation de l'O_2 a un impact sur le fer ferreux (Fe(II)) produit par la dissolution de la pyrite. En effet, en zone basique ce fer ferreux est oxydé en fer ferrique (Fe(III)) par le dioxygène. Cela a donc également un impact sur la dissolution de la pyrite mais également sur la spéciation du fer en solution.

Enfin, le CO_2 a ici un impact sur la dissolution de la calcite, qui est régi par les trois équations présentées ici (3). Lorsque la pression partielle du CO_2 est basse, ce sont principalement les réactions (1) et (3) qui prédominent alors que lorsque la pression partielle du CO_2 est plus élevée, c'est la réaction (2) qui devient significative.

$$\begin{aligned} &(1) \quad H^+ + CaCO_3 \leftrightharpoons Ca^{2+} + {HCO_3}^- \\ &(2) \quad H_2CO_3 + CaCO_3 \leftrightharpoons Ca^{2+} + 2\ {HCO_3}^- \\ &(3) \quad H_2O + CaCO_3 \leftrightharpoons Ca^{2+} + {HCO_3}^- + OH^- \end{aligned} \tag{3}$$

En conclusion, il paraît donc essentiel de prendre en compte la phase gazeuse lors de la représentation de l'expérimentation ANC-BNC par la modélisation géochimique sur PHREEQC. L'alternative la plus proche de la réalité se trouve donc être le scénario "Real Batch" où la pression atmosphérique et le volume initial sont définis selon l'expérimentation et le volume est ensuite fixé.

7 Proposition d'un protocole général

Pour conclure, tous ces travaux, que ce soient sur des phases pures, des phases réelles complexes ou même des cas d'études fictifs ont permis, en association avec la littérature, de mettre en place les différentes étapes d'un protocole présenté dans la figure 013.

Dans un premier temps, il s'agira de travailler sur la mobilisation des **éléments majeurs**, avant de pouvoir introduire la mobilisation des éléments traces métalliques (première série : A d'étapes de la figure 013). La première étape de ce protocole est une phase préparatoire. La matrice doit être caractérisée le plus finement possible afin de pouvoir la représenter fidèlement. Ce travail doit être complété, si possible, par une étude bibliographique sur ce type de matrice afin de préciser les phases minérales principales et organiques qui la composent et d'en déduire les mécanismes prépondérants associés. Enfin, une modélisation inverse à partir des résultats du batch "neutre" (à l'eau pure) sera intéressante pour déterminer les autres phases solides potentiellement à l'équilibre dans le batch.

La seconde étape de ce protocole consistera à définir le cadre de travail général, comme par exemple, l'introduction de la matière organique si les teneurs sont supérieures à 1%. Les phases minérales principales sont introduites et les quantités ajustées pour que les paramètres physico-chimiques et principalement l'évolution du pH soient cohérents avec les résultats expérimentaux.

La troisième étape porte sur l'identification et la quantification des différentes phases minérales susceptibles de se solubiliser ou précipiter mais également des autres types de réactions à prendre en compte comme la complexation de surface ou encore l'échange d'ions. Les étapes 2 et 3 sont réitérées jusqu'à l'obtention d'un modèle pertinent et cohérent avec les résultats expérimentaux de l'ensemble des éléments majeurs étudiés.

La quatrième étape vise à valider le modèle dans un objectif de prévision très précis, par une analyse de sensibilité complémentaire. Un travail reproduisant le même protocole mais avec un ratio liquide/solide différent peut permettre de valider un assemblage proposé par

le modèle géochimique. Il serait également possible de travailler sur d'autres échantillons similaires (comme par exemple travailler sur les échantillons de 2013 des sédiments urbains du bassin d'infiltration DjR pour valider le modèle réalisé sur les échantillons de 2015). Enfin, il serait également pertinent de faire une caractérisation minéralogique de la matière sèche restante dans les batchs expérimentaux suite au test ANC-BNC.

La cinquième étape n'est à réaliser que si l'objectif du travail sur cette matrice ne porte que sur la mobilisation des éléments majeurs. Il est alors temps d'extraire du modèle les paramètres physico-chimiques, la mobilisation des éléments majeurs en solution et la spéciation de chacun, en fonction du pH.

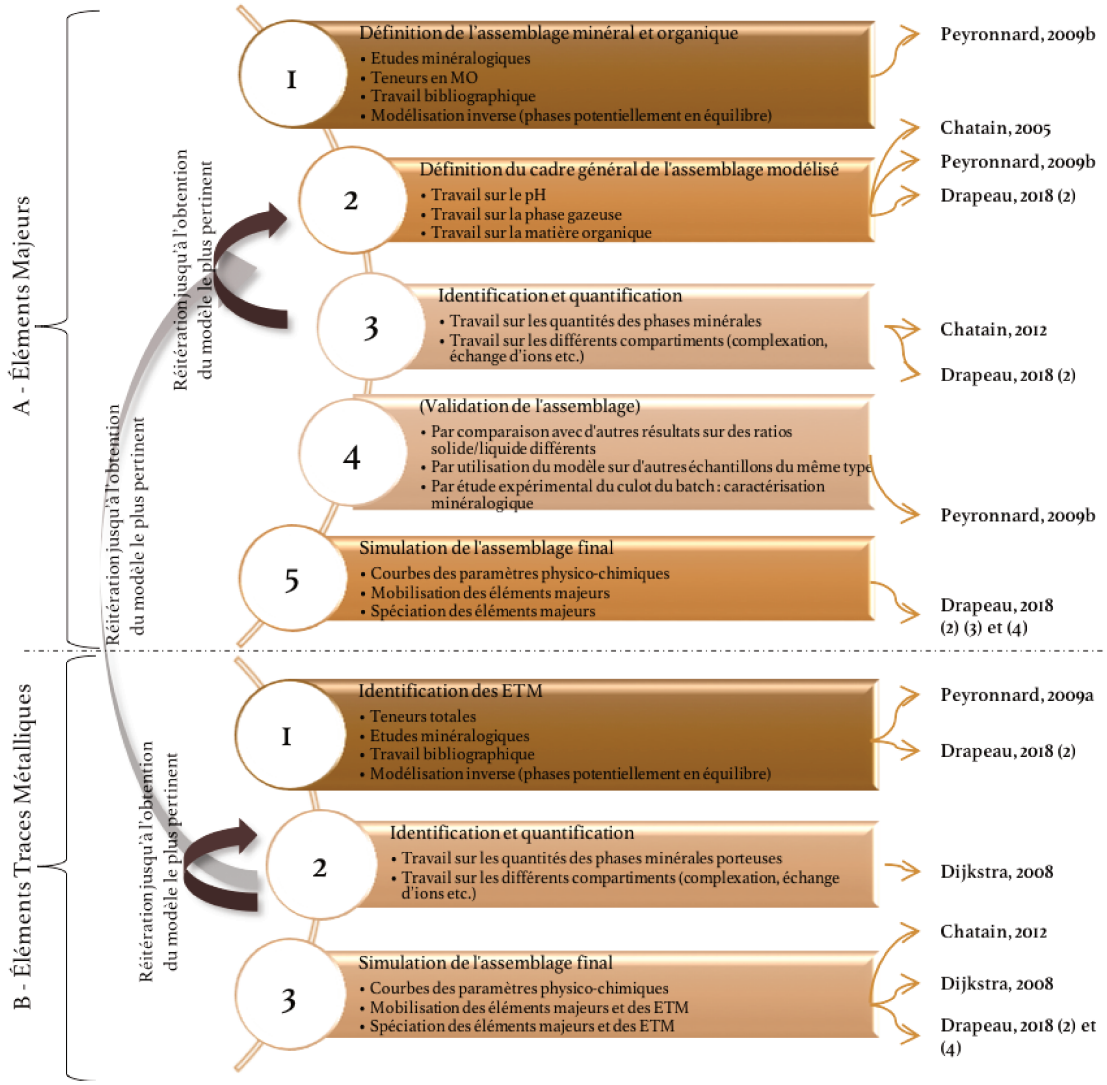


FIGURE 013 – Étapes du protocole de modélisation géochimique d'une matrice complexe polluée

Dans un second temps, lorsque l'objectif final est de travailler sur la mobilisation et la spéciation des **éléments traces métalliques**, il faut rajouter trois étapes supplémentaires aux étapes précédentes. La première étape consiste à développer la connaissance minéralogique de la matrice en incluant les éléments traces métalliques souhaités. Il convient donc de connaître les teneurs totales des ETM, ainsi que les phases porteuses potentielles. Les ETM étant souvent en quantités difficilement détectables dans les phases solides par les méthodes expérimentales, il faut donc souvent y associer un travail bibliographique conséquent lors de cette dernière étape. De la même manière que pour les éléments majeurs, la modélisation inverse, du point obtenu à l'eau pure pH_0, permet d'affiner cette caractérisation.

La seconde étape porte sur l'identification et la quantification des phases porteuses et des différents compartiments impliqués dans la mobilisation des ETM. Les résultats de la modélisation géochimique sont comparés avec les résultats expérimentaux. Cette étape est réitérée jusqu'à l'obtention d'un modèle satisfaisant, c'est-à-dire un modèle dont l'ensemble des paramètres sont cohérents avec les résultats expérimentaux. Cette notion peut être quantifiable grâce aux différents coefficients de détermination (par exemple le coefficient de détermination R^2 ou encore la racine normalisée de l'erreur quadratique moyenne $NRMSE$). Cette étape est également ajustée et/ou entraîne un réajustement des étapes de modélisation des éléments majeurs. Il faut donc réitérer tout le processus jusqu'à l'obtention d'un modèle satisfaisant, autant sur les paramètres physico-chimiques, que sur la mobilisation des éléments majeurs ou la mobilisation des éléments majeurs et traces.

C'est à la fin de tout ce protocole de modélisation géochimique, et uniquement lorsque le modèle est satisfaisant par rapport aux données expérimentales qu'il paraît pertinent d'extraire toutes les données pour produire les graphiques de représentation des paramètres physico-chimiques, de la mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques mais aussi, et surtout de leur spéciation, en fonction du pH.

Enfin, ces données modélisées devraient être confrontées, dans la mesure du possible, à des observations fines de caractérisation de la spéciation dans la phase solides. les données d'extraction séquentielles sélectives peuvent donner des indications sur la spéciations permettant de valider ou invalider certaines hypothèses. En complément la microanalyse (MEB, TEM) peut aussi donner des éléments d'information interessants quant à la spéciation en phase solide.

Conclusion générale et perspectives

Synthèse

Cette thèse a porté sur l'étude du potentiel de mobilité et la spéciation des éléments majeurs et traces métalliques au sein des matrices polluées, combinant une approche expérimentale et de modélisation géochimique. Une revue de la littérature et des travaux existants (**État de l'art**) a mis en évidence que l'étude de la mobilisation des éléments et de leur spéciation dans les matrices polluées reposait sur diverses approches expérimentales dont le test de capacité de neutralisation acido-basique (ANC-BNC), en supplément d'approches plus simples, dont les extractions séquentielles sélectives. Le test ANC-BNC permet de quantifier le relargage des éléments par contact avec une source d'acidité ou d'alcalinité, et donc de simuler expérimentalement la dissolution des phases et le relargage en conditions propices à l'altération des matrices polluées. La littérature a aussi mis en évidence le manque de couplage entre la modélisation et l'expérimentation. Les tests ANC-BNC ne sont que très rarement couplés à de la modélisation géochimique, alors même que celle-ci se révèle être un outil déterminant pour l'identification des mécanismes géochimiques en bien d'autres occasions (**Matériels et Méthodes**).

Nous avons déterminé une méthodologie pour la mise au point d'une association d'une expérimentation (à base de tests ANC-BNC) et d'une stratégie de modélisation géochimique pour investiguer la mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques de deux matrices polluées contrastées ; incluant un résidu sédimentaire urbain (sédiment de bassin d'infiltration - **Sédiments Urbains**) et de deux résidus de déchets miniers (**Déchets miniers**). De manière à gagner en généricité des résultats, une phase expérimentale incluant des phases pures des deux constituants majeurs des déchets miniers (calcite et pyrite) a été menée en conditions expérimentales contrôlées. Cette alternance de phase d'étude sur les sédiments urbains et les déchets miniers a permis de pointer les questions bloquantes concernant la mobilisation de polluants par les matrices polluées et d'essayer d'y répondre tout au long de ce travail (figure 014). Ces allers et retours permanents entre phase expérimentale et modélisation géochimique sur des matrices polluées complexes ont permis de bâtir une méthodologie robuste destinée, à terme, à tout type de matrices polluées (**Mise en place d'un méthodologie générale**).

Nous pouvons ensuite souligner certains résultats plus spécifiques. En ce qui concerne les sédiments issus de l'assainissement urbain (**Sédiments Urbains**), nous avons mis en évidence la stabilité spatiale et temporelle de la mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques. En effet, des résultats similaires ont été obtenus en divers points d'échantillonnage et pour une période espacée de 2 ans. Ces résultats corroborent l'hypothèse d'une signature urbaine invariante dans l'espace et le temps et caractéristique d'une activité anthropique. Ces résultats nous encouragent donc à mettre en avant d'une façon plus générale, les principaux mécanismes observés sur ces matériaux. D'un point de vue concret, cette partie a aussi été l'occasion de développer et de valider les tests ANC-BNC sur ces sédiments et d'avancer quelques hypothèses quant aux mécanismes impliqués dans la mobilisation des éléments majeurs et traces métalliques.

Cette étude expérimentale multi paramètre et multi élémentaire a permis de mettre en évidence des corrélations entre quantités mobilisées pour différents éléments majeurs ou traces métalliques et de formuler des hypothèses en ce qui concernent les phases solides impliquées dans la mobilité associée de ces éléments. Par contre, elle n'a pas permis d'identifier de manière univoque les mécanismes de mobilisation des éléments ou encore la spéciation de ces derniers. C'est ainsi que nous avons développé un modèle géochimique à partir de ces nombreuses données et de certaines hypothèses relatives aux principaux mécanismes à

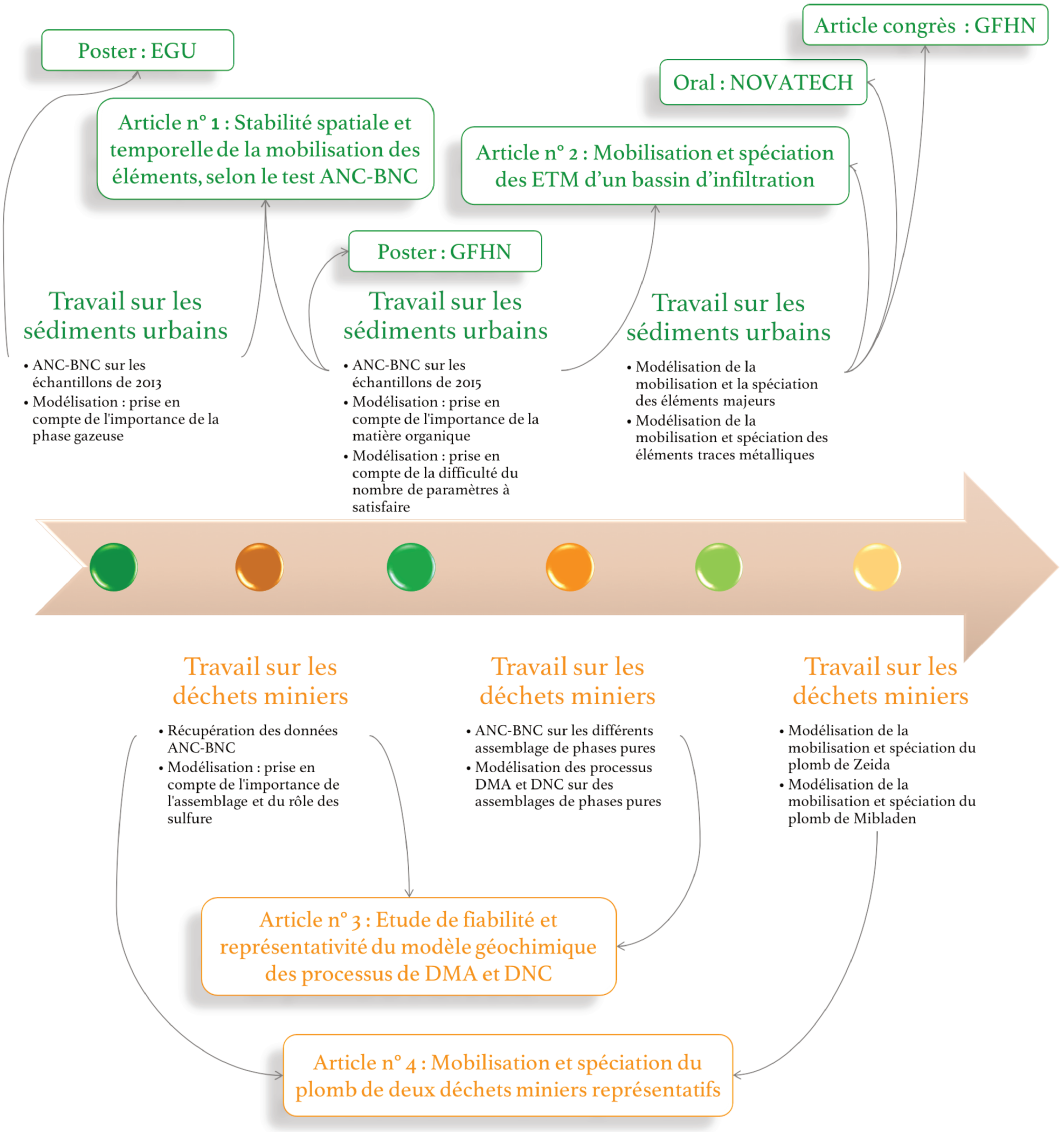


FIGURE 014 – La chronologie des différents travaux réalisés pendant ce doctorat

prendre en compte, nous permettant d'apporter des éléments d'information cruciaux. Le modèle géochimique a permis de représenter l'évolution des phases solides, des éléments mobilisés dans la phase liquide et leur spéciation en fonction du pH. Ceci permet de comprendre finement les principaux mécanismes de mobilisation impliqués et de préciser la spéciation des éléments dans les matrices polluées. On peut, à ce titre, souligner le rôle de la calcite, fortement présente dans les sédiments de l'assainissement urbain en général et dans ceux qui ont été étudiés en particulier. Elle joue un rôle important dans la stabilisation du pH, autour de la neutralité voire légèrement au dessus, et permet aux sédiments de présenter un pouvoir tampon intéressant pour la stabilisation des ETM qu'ils contiennent. D'autres types de phases minérales (albite, illite, feldspath, etc.) interagissent et fournissent aussi un pouvoir tampon significatif en zone plus acide. Bien que déjà identifiée comme acteur majeur de la réactivité des sédiments urbains, nous avons montré que la matière organique joue un rôle prépondérant sur la stabilisation du pH mais surtout sur la rétention et la mobilisation des ETM par des mécanismes de complexation de surface. Enfin, il est démontré que les éléments majeurs ou traces métalliques en solution sont principalement sous forme de cations sans être complexés, ce qui les rend potentiellement toxiques. On peut également retenir que, dans les zones de pH environnementaux (6 à 8,5), les ETM sont très peu solubles et

restent très majoritairement piégés dans le sédiment.

Cette approche méthodologique couplant caractérisation expérimentale poussée et modélisation géochimique, appliquée aux sédiments urbains du bassin d'infiltration DjR, est totalement novatrice.

En ce qui concerne les **Déchets miniers**, nous avons montré l'intérêt de travailler en amont sur la bonne compréhension du couplage de mécanismes géochimiques majeurs mis en oeuvre dans les phénomènes de DMA et DNC. Ce travail préliminaire a été réalisé avec des phases pures (calcite et pyrite) et en conditions contrôlées (laboratoire) dans un but de simulation des drainages : i) minier acide (pyrite pure) et ii) neutre contaminé (calcite et pyrite). Le travail sur les différents assemblages de phases pures (calcite seule, pyrite seule et assemblage calcite et pyrite) a permis de valider la représentation des phénomènes de DMA et DNC par le modèle géochimique et de mettre en évidence le rôle fondamental de la calcite. Cette dernière n'empêche par la dissolution de la pyrite et la mobilisation associée mais maintient le pH à des valeurs plus élevées, ce qui, a priori, limiterait certains mécanismes des éléments majeurs et notamment du fer. Les résultats de cet article et particulièrement la spéciation des éléments majeurs mobilisées répondent à l'objectif de représentation des processus particuliers de mobilisation du DMA et DNC.

Nous avons ensuite pu appliquer notre approche sur des matrices minières réelles, à partir de données expérimentales acquises par ailleurs dans le cadre d'un autre travail de recherche. Il s'agissait ici de tester la robustesse de la méthode sur un jeu de données existant, en se basant simultanément sur les résultats et les améliorations de la méthodologie générale réalisées grâce à l'étude sur les phases pures et au travail de modélisation de la mobilité des ETM sur les sédiments de l'assainissement pluvial. Grâce à l'étude de la mobilisation et la spéciation du plomb en fonction du pH sur deux déchets miniers (dont un de type DMA et l'autre type DNC), ces travaux mettent en évidence : i) les processus de DMA et DNC sur la mobilisation de matrices complexes et ii) l'importance de la complexation de surface sur les hydroxydes de fer comme acteur de la rétention du plomb dans les zones de pH proches de la neutralité.

Enfin, les deux volets sur les sédiments urbains et les déchets miniers ont permis de proposer une méthodologie générale applicable à d'autres types de matrices complexes polluées (**Mise en place d'un méthodologie générale**). En effet, tous ces résultats précédemment développés soulignent l'importance de la prise en compte d'un grand nombre de mécanismes géochimiques pour représenter au mieux la mobilisation des éléments, empêchant toute approche trop simpliste. Beaucoup de phases majeures interagissent entre elles et ont un impact sur la mobilisation des éléments majeurs mais également des traces métalliques. Il faut donc commencer par bien comprendre la mobilisation des éléments majeurs pour identifier les phases sujettes à dissolution et précipitation avant d'investiguer le cas des éléments traces métalliques. On a mis aussi en évidence la nécessité de prendre en compte un ensemble de mécanismes géochimiques jamais ou rarement considérés tels que l'interaction avec la phase gazeuse ou la complexation de surface ou encore les mécanismes d'échange d'ions.

Perspectives

Ces travaux de thèse ont permis de mettre en évidence que les tests de capacité de neutralisation acido-basique sont un outil intéressant pour l'identification des mécanismes de relargage des éléments et de leur spéciation. Néanmoins, ces travaux ont mis aussi l'accent

sur un certain nombre de difficultés et de limites, constituant tout autant de potentiels d'amélioration.

Une première limite concerne la non-prise en compte des cinétiques lentes. Certains minéraux se dissolvent très lentement (par exemple, quartz) et ne sont que rarement impactés pendant le temps de contact entre l'eau météorique et les matrices solides. Les tests ANC-BNC ne sont donc pas adaptés à la prédiction de l'évolution des phases minérales avec des temps de contact très courts ou au contraire à des interactions à très long terme. D'autres phases (par exemple la calcite) ont une cinétique de dissolution plus rapide, mais potentiellement non complète au bout du temps fixé par les protocoles usuels (48 ou 72h). Cette absence d'équilibre est complexe à modéliser. La manière la plus simple, qui correspond à la manière utilisée dans ces travaux, consiste à fixer comme quantité initiale une quantité inférieure à la quantité en présence. Mais, cela requiert de faire une optimisation sur la quantité à considérer et constitue donc une inconnue supplémentaire dans le modèle. Pour les cinétiques les plus longues, cela requiert d'écarter les phases, a priori, peu réactives. Ces limites de représentation entre la réalité et le modèle soulèvent l'hypothèse prépondérante de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique du système et la nécessité d'améliorer la prise en compte de ces cinétiques, tant sur les plans expérimentaux que sur la modélisation géochimique. À partir de ce constat, une des perspectives intéressantes serait d'ajouter un schéma similaire (expérimental et modèle) qui prenne en compte la cinétique afin de combiner les résultats de chacune des études. On pourrait donc se poser la question des temps de contacts fixés à 48, 72h mais aussi 4 ou 5 jours, et potentiellement modulables.

Une seconde limite concerne la difficulté de contrôler et de mesurer le potentiel d'oxydoréduction. Les expérimentations ont été conduites en conditions de laboratoire classique. Le degré d'ouverture partiel des systèmes à l'atmosphère se traduit par un contact significatif avec certains oxydants (notamment l'oxygène), perturbant potentiellement le potentiel redox et donc les mécanismes de dissolutions sensibles aux conditions d'oxydoréduction (notamment la dissolution de la pyrite). En effet, particulièrement pour les matrices comme les déchets miniers où le rôle des phases sulfurées est significatif, le potentiel d'oxydoréduction joue un rôle important sur la mobilisation et la spéciation des éléments et particulièrement des ETM. Ce point est aussi de toute importance concernant la dégradation de la matière organique et des répercussions sur le relargage des éléments traces métalliques complexées sur la matière organique. En supplément de ces difficultés expérimentales, se combine la complexité de la modélisation géochimique des réactions d'oxydoréduction. Des investigations complémentaires devraient être menées pour répondre à ce point.

D'autres points protocolaires sont aussi questionnables. Les tests ANC-BNC sont basés sur une norme européenne fixant un ensemble de conditions dont le ratio liquide-solide. Il serait intéressant de valider les modèles par des applications du protocole sur d'autres échantillons ou encore sur des ratios liquide/solide différents. En effet, diverses valeurs ont été utilisées dans la littérature, sans réelle étude de la sensibilité des résultats obtenus par rapport à ce paramètre. A contrario, aucune mention n'est faite concernant le volume du contenant pour la réalisation de ces expériences et du degré d'ouverture à l'atmosphère. Pourtant, les travaux de modélisation géochimique ont bien démontré la nécessité de prendre en compte la phase gazeuse et le degré d'ouverture des systèmes à l'atmosphère. Ces points sont déterminants vis-à-vis des espèces oxydantes (oxygène, nitrates) et vis-à-vis du pouvoir tampon associé au dioxyde de carbone. Enfin, et de manière plus générale, les matrices sont mises en contact avec des solutions acides ou basiques présentant des compositions spécifiques et "caricaturales". Il est donc possible de se poser la question de la représentativité de ce test vis-à-vis des conditions naturelles. Ces tests ont été désignés pour caractériser le pouvoir tampon des matrices solides, mais pourraient être peu propices à l'étude précise de

certains mécanismes (par exemple l'échange d'ions).

Ces tests sont, certes, intéressants et simples mais lourds à gérer et demandent du temps pour obtenir l'ensemble des données nécessaires à la modélisation. Par ailleurs, une caractérisation minéralogique des cults de batchs après le test ANC-BNC pourrait également permettre d'approfondir les connaissances sur ces matrices et de valider certaines hypothèses de dissolution ou précipitation des phases solides. Mais rajouter de l'information signifie développer une méthode plus globale, plus preneuse de temps et plus coûteuse et donc moins facile à mettre en place. On doit donc faire un compromis entre le degré de précision et de représentativité des simulations expérimentales et les modélisations géochimiques et la facilité de mise en oeuvre dans un contexte plus réglementaire et plus opérationnel.

Ainsi, pour répondre à l'enjeu global de mise au point d'un outil de caractérisation de la mobilisation des polluants par les terres contaminées, il faudra établir un cadre général applicable facilement et sûrement à un certain nombre de matrices, ainsi qu'une procédure de validation des résultats. En effet, les difficultés expérimentales évoquées et aussi la nécessité du regard expert au niveau du volet modélisation (étude de la cohérence entre le modèle et les phénomènes géochimiques) nécessitent des connaissances précises sur ces matrices. Afin de rentre accessible cette méthodologie générale, il parait donc nécessaire, à terme, d'y associer une base de données à développer au fur et à mesure des recherches sur chacune des grands types de matrices. Une telle base permettrait d'assurer la cohérence des modèles et d'avoir une prise de recul rapide sur les résultats de modélisation et de spéciation des éléments majeurs et traces métalliques. La modélisation pourrait alors être utilisée dans un contexte plus prédictif qu'explicatif. L'accumulation de ces connaissances et le partage de ces données et modèles devraient, à terme, permettre de faciliter l'identification des mécanismes contrôlant la mobilité des éléments potentiellement impactants, mais aussi de savoir dans quelles conditions ces matrices peuvent évoluer significativement sur le plan géochimique et cibler des modes de gestion ou des modalités de traitement adaptées soit pour limiter la mobilité des ETM soit pour la faciliter. A moyen terme, le modèle peut alors quantifier les processus responsables de la mobilité potentielle des ETM mobilisés en fonction de choix ou de scenario de gestion et donner des ordres de grandeurs des flux libérés.

Bibliographie

AFNOR CEN/TS, 14429 (2015). *Characterization of waste. Leaching behavior tests. Influence of pH on leaching with initial acid/base addition.*

Alloway, B. J. (1995). "Heavy metals in soils Blackie Academic and Professional". In : *London, UK*.

Apello, J. et D. Postma (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edn. Balkema*. CRC Press, Roterdam.

Argane, R. et al. (2016). "Geochemical behavior and environmental risks related to the use of abandoned base-metal tailings as construction material in the upper-Moulouya district, Morocco". In : *Environmental Science and Pollution Research* 23.1, p. 598-611. URL : http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-015-5292-y (visité le 30/03/2017).

Argane, Rabei (7 mai 2015). *Valorisation des rejets miniers à faible teneur en sulfures comme granulats pour mortiers*. Lyon, INSA. URL : http://www.theses.fr/2015ISAL0039 (visité le 14/07/2018).

Asavapisit, S., G. Fowler et C. R. Cheeseman (1997). "Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes". In : *Cement and Concrete Research* 27.8, p. 1249-1260.

Aubertin, M., B. Bussière et L. Bernier (2002). "Environnement et gestion des résidus miniers.[CD-ROM]". In : *Les Presses Internationales Polytechnique de Montréal, Québec*.

Aulin, C. et al. (1997). "The influence of humic substances on the long term mobility of toxic metals". In : *LANDFILL PROCESSES AND WASTE PRETREATMENT*. P. 267-278.

Azam, Shahid et Qiren Li (2010). "Tailings dam failures : a review of the last one hundred years". In : *Geotechnical News* 28.4, p. 50-54. URL : http://zazemiata.org/origin/wp-content/uploads/2014/08/Azam2010.pdf (visité le 27/07/2017).

Bäckström, Magnus (2001). "Particle trapping in grassed swales". In : Nouvelles technologies en assainissement pluvial. Conference international, p. 391-398. ISBN : 978-2-9509337-3-7. URL : http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=14174310 (visité le 17/05/2017).

Badin, Anne-Laure, Jean-Philippe Bedell et Cécile Delolme (1er déc. 2009). "Effect of water content on aggregation and contaminant leaching : the study of an urban Technosol". In : *Journal of Soils and Sediments* 9.6, p. 653-663. ISSN : 1439-0108, 1614-7480. DOI : 10.1007/s11368-009-0128-3. URL : https://link.springer.com/article/10.1007/s11368-009-0128-3 (visité le 17/05/2017).

Baghdad, Bouamar et al. (2006). "Heavy Metals in Tailings, Soils and Vegetation". In : *Ecologia mediterranea* 32, p. 86.

Barceloux, Donald G. et Donald Barceloux (1999). "Chromium". In : *Journal of Toxicology : Clinical Toxicology* 37.2, p. 173-194. URL : http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/CLT-100102418 (visité le 22/06/2017).

Bayona, J. M., P. Fernandez et J. Albaiges (1993). "Oxy-substituted PAHs in urban atmospheric particulates and coastal marine sediments". In : *Polycyclic aromatic compounds* 3 (Suppl 371), p. 378.

Benzaazoua, Mostafa et al. (2008). "Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill : Application to mine Doyon, Quebec, Canada". In : *Minerals engineering* 21.4, p. 330-340.

Billon, G, B Ouddane et A Boughriet (26 jan. 2001). "Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation". In : *Talanta* 53.5, p. 971-981. issn : 0039-9140. doi : 10.1016/S0039-9140(00)00586-5. url : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914000005865 (visité le 15/05/2017).

Blowes, D. W. et al. (2003). "The geochemistry of acid mine drainage". In : *Treatise on geochemistry* 9, p. 612.

Bouchelaghem, Fatiha (fév. 2010). "A numerical and analytical study on calcite dissolution and gypsum precipitation". In : *Applied Mathematical Modelling* 34.2, p. 467-480. issn : 0307-904X. doi : 10.1016/j.apm.2009.06.004. url : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0307904X09001565 (visité le 27/03/2017).

Bourg, A. C. M. (1988). "Metals in aquatic and terrestrial systems : Sorption, speciation, and mobilization". In : *Chemistry and biology of solid waste*. Springer, p. 3-32.

BRPM (2002). *Méthode et technique d'exploitation minière - liste des gisements au Maroc*.

Bussiere, Bruno (2007). "Colloquium 2004 : Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches". In : *Canadian Geotechnical Journal* 44.9, p. 1019-1052. url : http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/t07-040 (visité le 27/07/2017).

Causse, Benjamin (2009). "Mécanismes d'adsorption des métaux lourds par les exopolysaccharides bactériens : Le système Xanthane-Cuivre comme modèle d'étude". Thèse de doct. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

Chandra, A. P. et A. R. Gerson (sept. 2010). "The mechanisms of pyrite oxidation and leaching : A fundamental perspective". In : *Surface Science Reports* 65.9, p. 293-315. issn : 0167-5729. doi : 10.1016/j.surfrep.2010.08.003. url : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572910000609 (visité le 27/03/2017).

Chebbo, G. et A. Bachoc (1er avr. 1992). "Characterization of Suspended Solids in Urban Wet Weather Discharges". In : *Water Science and Technology* 25.8, p. 171-179. issn : 0273-1223, 1996-9732. url : http://wst.iwaponline.com/content/25/8/171 (visité le 16/05/2017).

Clozel, B. et al. (2006). "Chemical and mineralogical assessment of the origin and mobility of heavy metals (Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, Cr) in contaminated sediments from retention and infiltration ponds". In : *Appl. Geochem* 21, p. 1781-1798.

Cooper, D. Craig et John W. Morse (1er avr. 1998). "Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solutions : Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic Sediments". In : *Environmental Science & Technology* 32.8, p. 1076-1078. issn : 0013-936X. doi : 10.1021/es970415t. url : http://dx.doi.org/10.1021/es970415t (visité le 15/05/2017).

Coussy, Samuel et al. (30 jan. 2011). "Arsenic stability in arsenopyrite-rich cemented paste backfills : A leaching test-based assessment". In : *Journal of Hazardous Materials* 185.2, p. 1467-1476. issn : 0304-3894. doi : 10.1016/j.jhazmat.2010.10.070. url : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013580 (visité le 25/04/2017).

DAMERON, C. et P. D. HOWE (1998). "Copper Environmental Health criteria n 200". In : *Geneva : World Health Organization.*

DAVIS, James A. et D. B. KENT (1990). "Surface complexation modeling in aqueous geochemistry". In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 23.1, p. 177-260.

DESCOSTES, Michaël et al. (2002). "Effect of carbonate ions on pyrite (FeS2) dissolution". In : *Bulletin de la Société géologique de France* 173.3, p. 265-270. URL : http://bsgf.geoscienceworld.org/content/gssgfbull/173/3/265.full.pdf (visité le 03/04/2017).

DOLD, Bernhard (2014). "Evolution of acid mine drainage formation in sulphidic mine tailings". In : *Minerals* 4.3, p. 621-641. URL : http://www.mdpi.com/2075-163X/4/3/621/htm (visité le 30/03/2017).

DOMERGUE, F.-L. et J.-C. VEDY (1992). "Mobility of heavy metals in soil profiles". In : *International journal of environmental analytical chemistry* 46.1, p. 13-23.

DUCHAUFOUR, P. (1995). *Sol, végétation, environnement.* Pédologie. 324 (Abrégés).

DURAND, Cédric (1er jan. 2003). *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial : origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques.* Poitiers. URL : http://www.theses.fr/2003POIT2287 (visité le 17/05/2017).

DURAND, Robert (2010). *Un siècle dans les mines de Savoie : sites d'extraction, patrimoine, histoires vécues.* Gap.

DZOMBAK, David A. (1990). *Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide.* John Wiley & Sons.

EDRAKI, M. et al. (2005). "Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt. Morgan mine environment, Queensland, Australia". In : *Applied Geochemistry* 20.4, p. 789-805.

FANFANI, L., P. ZUDDAS et A. CHESSA (1er avr. 1997). "Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering". In : *Journal of Geochemical Exploration* 58.2, p. 241-248. ISSN : 0375-6742. DOI : 10.1016/S0375-6742(96)00059-3. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674296000593 (visité le 17/08/2017).

FÄRM, Carina (2001). "Accumulation of sediment and heavy metals in a storm-water detention pond". In : Nouvelles technologies en assainissement pluvial. Conference international, p. 589-596. ISBN : 978-2-9509337-3-7. URL : http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=14174139 (visité le 17/05/2017).

FEVRIER, Laureline (2001). "Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate : approche en colonnes de laboratoire". Thèse de doct. Villeurbanne, INSA.

FILGUEIRAS, A. V., Isela LAVILLA et Carlos BENDICHO (2002). "Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples." In : *Journal of Environmental Monitoring* 4.6, p. 823-857.

FORSYTH, Bronwen et al. (2013). "Contaminant release from sulfidic mine tailings : column experiments and geochemical modelling". In : *enviromine2013 : 3rd International Seminar on Environmental Issues in Mining.* Gecamin, p. 401-409.

FULDA, Beate et al. (15 déc. 2013). "Redox transformation, solid phase speciation and solution dynamics of copper during soil reduction and reoxidation as affected by sulfate availability". In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 123, p. 385-402. ISSN : 0016-7037. DOI : 10.1016/j.gca.2013.07.017. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703713003967 (visité le 08/05/2017).

GAO, Lei et al. (6 oct. 2015). "Distribution, migration and potential risk of heavy metals in the Shima River catchment area, South China". In : *Environmental Science : Processes & Impacts* 17.10, p. 1769-1782. ISSN : 2050-7895. DOI : 10.1039/C5EM00156K. URL :

http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/em/c5em00156k (visité le 14/06/2017).

Glass, G. K. et N. R. Buenfeld (1999). "Differential acid neutralisation analysis". In : *Cement and Concrete Research* 29.10, p. 1681-1684. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001271 (visité le 25/04/2017).

Goutaland, David (1er jan. 2008). *Caractérisation hydrogéophysique d'un dépôt fluvioglaciaire : évaluation de l'effet de l'hétérogénéité hydrodynamique sur les écoulements en zone non-saturée*. Villeurbanne, INSA. URL : http://www.theses.fr/2008ISAL0018 (visité le 17/05/2017).

Gromaire·Mertz, M. C. (1er avr. 2000). "La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire - Caractéristiques et origines". In : *La Houille Blanche* 2, p. 66-70. ISSN : 0018-6368, 1958-5551. DOI : 10.1051/lhb/2000018. URL : http://dx.doi.org/10.1051/lhb/2000018 (visité le 16/05/2017).

Guiné, Véronique et al. (2006). "Zinc sorption to three gram-negative bacteria : combined titration, modeling, and EXAFS study". In : *Environmental science & technology* 40.6, p. 1806-1813.

Gulmini, Monica et al. (1er jan. 1994). "Comparison between microwave and conventional heating procedures in Tessier's extractions of calcium, copper, iron and manganese in a Lagoon sediment". In : *Analyst* 119.9, p. 2075-2080. ISSN : 1364-5528. DOI : 10.1039/AN9941902075. URL : http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1994/an/an9941902075 (visité le 16/05/2017).

Hiemstra, Tjisse et Willem H. Van Riemsdijk (1996). "A surface structural approach to ion adsorption : the charge distribution (CD) model". In : *Journal of Colloid and Interface Science* 179.2, p. 488-508.

Iarc, W. (1990). "IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, chromium, nickel and welding". In : *LIAFO Cancer and Lyon, France, Lyon* 49, p. 249-256.

INERIS (2005a). *Chrome et ses dérivés*. In : *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS –DRC-01-05590-00DF253.doc.

— (2005b). *Cuivres et ses dérivés*. In : *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS –DRC-02-25590-02DF54.doc.

— (2005c). *Zinc et ses dérivés*. In : *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS –DRC-01-25590-00DF259.doc.

— (2016). *Plomb et ses dérivés inorganiques*. In : *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*. INERIS – DRC-09-103112-08910C.

Izquierdo, Maria, Andrew M. Tye et Simon R. Chenery (25 sept. 2013). "Lability, solubility and speciation of Cd, Pb and Zn in alluvial soils of the River Trent catchment UK". In : *Environmental Science : Processes & Impacts* 15.10, p. 1844-1858. ISSN : 2050-7895. DOI : 10.1039/C3EM00370A. URL : http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/em/c3em00370a (visité le 14/06/2017).

Jamali, Muhammad K. et al. (30 avr. 2009). "Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure". In : *Journal of Hazardous Materials* 163.2, p. 1157-1164. ISSN : 0304-3894. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2008.07.071. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408011114 (visité le 15/05/2017).

Khalil, A. et al. (2013). "Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics : pre-work of geochemical process modeling with numerical models". In : *Journal of Geochemical Exploration*

125, p. 117-129. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674212002646 (visité le 27/07/2017).

KHAODHIAR, Sutha et al. (1er avr. 2000). "Copper, Chromium, and Arsenic Adsorption and Equilibrium Modeling in An Iron-Oxide-Coated Sand, Background Electrolyte System". In : *Water, Air, and Soil Pollution* 119.1, p. 105-120. ISSN : 0049-6979, 1573-2932. DOI : 10.1023/A:1005109325539. URL : https://link.springer.com/article/10.1023/A:1005109325539 (visité le 08/05/2017).

KIM, Boram (2014). "Devenir du phosphore dans les filtres plantés de roseaux : Etude de sa rétention/libération et des facteurs d'influence". Thèse de doct. INSA de Lyon.

KLEINMANN, Robert L. P., D. A. CRERAR et R. R. PACELLI (1981). "Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation". In : *Min. Eng.(NY) ;(United States)* 33.3.

KÖHNE, John Maximilian, Sigrid KÖHNE et Jirka ŠIMŮNEK (2009). "A review of model applications for structured soils : a) Water flow and tracer transport". In : *Journal of contaminant hydrology* 104.1, p. 4-35.

KOT, Agata et Jacek NAMIESŃIK (fév. 2000). "The role of speciation in analytical chemistry". In : *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19.2, p. 69-79. ISSN : 0165-9936. DOI : 10.1016/S0165-9936(99)00195-8. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993699001958 (visité le 16/05/2017).

LAPAKKO, Kim A., David A. ANTONSON et J. R. WAGNER (1997). "Mixing of limestone with finely-crushed acid producing rock". In : *ICARD, Vancouver*, p. 1345-1360. URL : https://www.researchgate.net/profile/Kim_Lapakko/publication/284698236_Mixing_of_limestone_with_finely-crushed_acid-producing_rock/links/5767101208aeb4b998097f43.pdf (visité le 28/04/2017).

LARMET, Hélène (mar. 2007a). "Mobilisation and transfer of Zn, Cd, Cu and bacterial colloids in infiltration basins : influence of hydrodynamical conditions". Theses. Université Joseph-Fourier - Grenoble I. URL : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00326617 (visité le 17/05/2017).

— (2007b). "Mobilisation et transfert de Zn, Cd, cu et des colloïdes bactériens dans les bassins d'infiltration d'eaux pluviales : influence des conditions hydrodynamiques". Thèse de doct. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

LASSABATERE, Laurent (1er jan. 2002). *Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Pb et Cd) dans un sol issu d'un dépot fluvio-glaciaire carbonate par l'introduction de geotextiles*. Villeurbanne, INSA. URL : http://www.theses.fr/2002ISAL0057 (visité le 17/05/2017).

LEE, Pyeong-Koo et al. (1er août 1997). "Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France". In : *Science of The Total Environment* 201.1, p. 1-15. ISSN : 0048-9697. DOI : 10.1016/S0048-9697(97)84048-X. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896979784048X (visité le 17/05/2017).

LEGRET, M. et C. PAGOTTO (1er sept. 1999). "Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway". In : *Science of The Total Environment* 235.1, p. 143-150. ISSN : 0048-9697. DOI : 10.1016/S0048-9697(99)00207-7. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799002077 (visité le 16/05/2017).

LIMOUSIN, G. et al. (2007). "Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement". In : *Applied Geochemistry* 22.2, p. 249-275.

LOTTERMOSER, B. G. et P. M. ASHLEY (2005). "Tailings dam seepage at the rehabilitated Mary Kathleen uranium mine, Australia". In : *Journal of Geochemical Exploration* 85.3, p. 119-137.

MANCEAU, Alain, Matthew A. MARCUS et Nobumichi TAMURA (2002). "Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques". In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49.1, p. 341-428.

MARGUI, E. et al. (25 oct. 2004). "Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes". In : *Analytica Chimica Acta*. Papers presented at the VIIIth International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field and XIIIth Meeting of the Spanish Society of Analytical Chemistry, University of A Coruna, Spain - 21-24 October 2003 524.1, p. 151-159. ISSN : 0003-2670. DOI : 10.1016/j.aca.2004.05.043. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267004006531 (visité le 17/08/2017).

MERTENS, Jan et al. (2001). "Cd and Zn concentrations in small mammals and willow leaves on disposal facilities for dredged material". In : *Environmental pollution* 115.1, p. 17-22.

MILNE, Christopher J. et al. (1er mar. 2003). "Generic NICADonnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances". In : *Environmental Science & Technology* 37.5, p. 958-971. ISSN : 0013-936X. DOI : 10.1021/es0258879. URL : http://dx.doi.org/10.1021/es0258879 (visité le 08/05/2017).

MORIN, Kevin A. et Nora M. HUTT (2001). *Environmental geochemistry of minesite drainage : Practical theory and case studies, Digital Edition*. MDAG Publishing (www. mdag. com), Surrey, British Columbia. ISBN : 0-9682039-1-4. URL : http://www.mdag.com/MDAG%20BOOK%20Digital%20-%20Excerpt.PDF (visité le 25/04/2017).

EL-MUFLEH, Amelène et al. (1er avr. 2014). "Review on physical and chemical characterizations of contaminated sediments from urban stormwater infiltration basins within the framework of the French observatory for urban hydrology (SOERE URBIS)". In : *Environmental Science and Pollution Research* 21.8, p. 5329-5346. ISSN : 0944-1344, 1614-7499. DOI : 10.1007/s11356-013-2490-3. URL : https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-013-2490-3 (visité le 17/05/2017).

MURIS, Myriam (2004). "Caractérisation du transport colloïdal du zinc en milieu sableux". Thèse de doct. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

MUSY, André et Marc SOUTTER (1991). *Physique du sol*. T. 6. PPUR presses polytechniques.

NAMIEŚNIK, Jacek et Anna RABAJCZYK (7 mai 2010). "The Speciation of Aluminum in Environmental Samples". In : *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 40.2, p. 68-88. ISSN : 1040-8347. DOI : 10.1080/10408340903153234. URL : http://dx.doi.org/10.1080/10408340903153234 (visité le 16/05/2017).

NAVRATIL, Tomas et al. (1er juil. 2009). "Amorphous Aluminum Hydroxide Control on Sulfate and Phosphate in Sediment-Solution Systems". In : *Water, Air, and Soil Pollution* 201.1, p. 87-98. ISSN : 0049-6979, 1573-2932. DOI : 10.1007/s11270-008-9929-z. URL : https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-008-9929-z (visité le 16/05/2017).

NELSON, P. N. et al. (1999). "Dispersed clay and organic matter in soil : their nature and associations". In : *Soil Research* 37.2, p. 289-316.

NOGARO, Géraldine (1er jan. 2007). *Influence des dépôts de sédiments fins sur le fonctionnement physique et biogéochimique des interfaces sédimentaires aquatiques : interactions avec les processus de bioturbation*. Lyon 1. URL : http://www.theses.fr/2007LYO10104 (visité le 17/05/2017).

ORGANIZATION, World Health (2004). *Guidelines for drinking-water quality*. T. 1. World Health Organization. URL : https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=SJ76COTm-nQC&oi=fnd&pg=PR15&dq=OMS+(2004)+-+Guidelines+for+drinking-water+quality.+World+Health+Organization.+Geneva.+3r+d+Ed.&ots=V7x0ncRaZf&sig=awsNz_vAOEfOOjK6_t9PP5_0Ihs (visité le 20/06/2017).

OTHMANI, Mohamed Ali et al. (2015). "The flotation tailings of the former Pb-Zn mine of Touiref (NW Tunisia) : mineralogy, mine drainage prediction, base-metal speciation assessment and geochemical modeling". In : *Environmental Science and Pollution Research* 22.4, p. 2877-2890. URL : http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3569-1 (visité le 27/07/2017).

PARKHURST, David L, CAJ APPELO et al. (1999). "User's guide to PHREEQC (Version 2) : A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations". In :

PENG, Ding-Yu et Donald B. ROBINSON (1976). "A new two-constant equation of state". In : *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1, p. 59-64.

PÉREZ-LÓPEZ, Rafael et al. (15 mai 2010). "Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO2 emissions capture with alkaline paper mill waste". In : *Journal of Hazardous Materials* 177.1, p. 762-772. ISSN : 0304-3894. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2009.12.097. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940902086X (visité le 27/04/2017).

PETTERSSON, Kurt, Bengt BOSTRÖM et Ole-Stig JACOBSEN (1er déc. 1988). "Phosphorus in sediments — speciation and analysis". In : *Hydrobiologia* 170.1, p. 91-101. ISSN : 0018-8158, 1573-5117. DOI : 10.1007/BF00024900. URL : https://link.springer.com/article/10.1007/BF00024900 (visité le 16/05/2017).

PETTERSSON, Thomas JR, Jonas GERMAN et Gilbert SVENSSON (1999). "Pollutant removal efficiency in two stormwater ponds in Sweden". In : *In : Proc. 8th International Conference on Urban Storm Drainage, Sydney, Australia, 30 August-3 September 1999*. URL : http://swepub.kb.se/bib/swepub:oai:services.scigloo.org:47531?tab2=abs&language=en (visité le 17/05/2017).

PEYRONNARD, O. et al. (2009). "Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis : Part II : use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification". In : *Cement and Concrete Research* 39.6, p. 501-509. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460900074X (visité le 04/04/2017).

POKROVSKY, Oleg S. et al. (15 juil. 2009). "Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 C and 1 to 55 atm pCO2 : New constraints on CO2 sequestration in sedimentary basins". In : *Chemical Geology*. CO2 geological storage : Integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale 265.1, p. 20-32. ISSN : 0009-2541. DOI : 10.1016/j.chemgeo.2009.01.013. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254109000308 (visité le 10/04/2017).

RAMOS, L., L. M. HERNANDEZ et M. J. GONZALEZ (1994). "Sequential Fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or near Doñana National Park". In : *Journal of Environmental Quality* 23.1, p. 50-57. ISSN : 0047-2425. DOI : 10.2134/jeq1994.00472425002300010009x. URL : https://dl.sciencesocieties.org/publications/jeq/abstracts/23/1/JEQ0230010050 (visité le 17/08/2017).

ROGER, S et al. (avr. 1998). "Mineral, physical and chemical analysis of the solid matter carried by motorway runoff water". In : *Water Research* 32.4, p. 1119-1125. ISSN : 0043-

1354. DOI : 10.1016/S0043-1354(97)00262-5. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497002625 (visité le 17/05/2017).

ROSSI, Magali et Dominique GASQUET (2014). *Exploitations minières passées et présentes : impacts environnementaux et sociétaux.* Collection EDYTEM.

RUBAN, V. (1er sept. 2009). "Les sediments de l'assainissement pluvial routier et urbain : Caracterisation, risques pour l'environnement, traitement et valorisation". In : *ETUDES ET RECHERCHES DES LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSEES - SERIE : SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT* (EG23). ISSN : 1157-3988. URL : https://trid.trb.org/view.aspx?id=935854 (visité le 17/05/2017).

RUBAN, Véronique et al. (2003). "Origine, caracterisation et gestion des boues de l'assainissement pluvial routier et urbain : Point sur les connaissances actuelles et perspectives". In : *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées* 246.

SASTRE, J., G. RAURET et M. VIDAL (2006). "Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption–desorption parameters of heavy metals in soils". In : *Environmental pollution* 140.2, p. 322-339.

SCHULIN, R., G. GEIGER et G. FURRER (1995). "Heavy metal retention by soil organic matter under changing environmental conditions". In : *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*. Springer, p. 53-85.

SIGG, Laura, Werner STUMM et Philippe BEHRA (2000). "Chimie des milieux aquatiques". In : *Chimie des milieux naturels et.* URL : http://medias.dunod.com/document/9782100588015/Feuilletage.pdf (visité le 10/04/2017).

SIMATE, Geoffrey S. et Sehliselo NDLOVU (sept. 2014). "Acid mine drainage : Challenges and opportunities". In : *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2.3, p. 1785-1803. ISSN : 2213-3437. DOI : 10.1016/j.jece.2014.07.021. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343714001638 (visité le 17/05/2017).

SINGER, Philip C. et Werner STUMM (1970). "Acidic mine drainage : the rate-determining step". In : *Science* 167.3921, p. 1121-1123. URL : http://science.sciencemag.org/content/167/3921/1121.short (visité le 29/03/2017).

SPOSITO, Garrison (2004). *The surface chemistry of natural particles*. Oxford University Press.

STUMM, Werner et James J. MORGAN (2012). *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. T. 126. John Wiley & Sons. URL : https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=NLV_yfulgkQC&oi=fnd&pg=PT14&dq=W.+Stumm,+J.J.+Morgan,+Aquatic+Chemistry,+John+Wiley+%26+Sons,+New+York,+USA,+1981&ots=cJ5Ubsd-KC&sig=bygqWCzHGp3c8l8LgJJcNiPU_J0 (visité le 29/03/2017).

TACK, F. M. G. et Marc G. VERLOO (1995). "Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis : a review". In : *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59.2, p. 225-238.

TALLBERG, Petra et al. (1er jan. 2008). "Potentially mobile pools of phosphorus and silicon in sediment from the Bay of Brest : Interactions and implications for phosphorus dynamics". In : *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 76.1, p. 85-94. ISSN : 0272-7714. DOI : 10.1016/j.ecss.2007.06.003. URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027277140700248X (visité le 16/05/2017).

TESSIER, Andre, Pg GC CAMPBELL et M. BISSON (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". In : *Analytical chemistry* 51.7, p. 844-851.

VAN BODEGOM, Peter M., Janneke VAN REEVEN et Hugo Ac Denier VAN DER GON (2003). "Prediction of reducible soil iron content from iron extraction data". In : *Biogeochemistry* 64.2, p. 231-245.

VILLENEUVE, Mathieu (2006). *Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques*.

WINIARSKI, T. et al. (1er nov. 2006). "The impact of stormwater on a soil profile in an infiltration basin". In : *Hydrogeology Journal* 14.7, p. 1244-1251. ISSN : 1431-2174, 1435-0157. DOI : 10.1007/s10040-006-0073-9. URL : https://link.springer.com/article/10.1007/s10040-006-0073-9 (visité le 17/05/2017).

ZHU, Chen et Greg ANDERSON (2002). *Environmental applications of geochemical modeling*. Cambridge University Press.

ZUO, XiaoJun, DaFang FU et He LI (1er nov. 2012). "Speciation distribution and mass balance of copper and zinc in urban rain, sediments, and road runoff". In : *Environmental Science and Pollution Research* 19.9, p. 4042-4048. ISSN : 0944-1344, 1614-7499. DOI : 10.1007/s11356-012-0907-z. URL : https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-0907-z (visité le 08/05/2017).

Annexes

Annexe A : Le code PHREEQC associé à l'article 2

```
DATABASE C:\Users\clementine.drapeau\Desktop\Thèse\10_Database\llnldb.dat
+TITLE Relargage des ETM par les sédiments urbains du bassin d'infiltration de DjR, Chassieu

SURFACE_MASTER_SPECIES #Rajout à la base de données
  Morg_s      Morg_sOH
  Morg_w      Morg_wOH

SURFACE_SPECIES
Morg_sOH = Morg_sOH
  log_k   0
Morg_wOH = Morg_wOH
  log_k   0

Morg_sOH = Morg_sO- + H+
  log_k   2.7
Morg_wOH = Morg_wO- + H+
  log_k   8.3

# Aluminium
Al+3 + Morg_sOH = Morg_sOAl+2 + H+
  log_k   2.58
Al+3 + Morg_wOH = Morg_wOAl+2 + H+
  log_k   10.5

# Calcium
Ca+2 + Morg_sOH = Morg_sOCa+ + H+
  log_k   -1.75
Ca+2 + Morg_wOH = Morg_wOCa+ + H+
  log_k   -1.7

# Fer
Fe+2 + Morg_sOH = Morg_sOFe+ + H+
  log_k   -0.46
Fe+2 + Morg_wOH = Morg_wOFe+ + H+
  log_k   0.55

Fe+3 + Morg_sOH = Morg_sOFe+2 + H+
  log_k   4.75
Fe+3 + Morg_wOH = Morg_wOFe+2 + H+
  log_k   26.75

# Soufre
Morg_sOH + PO4-3 + H+ = Morg_sOPO3-2 + H2O
  log_k   6.6
Morg_wOH + PO4-3 + H+ = Morg_wOPO3-2 + H2O
  log_k   6.6

# Chrome
Cr+3 + Morg_sOH = Morg_sOCr+2 + H+
  log_k   3.6
Cr+3 + Morg_wOH = Morg_wOCr+2 + H+
  log_k   16

# Cuivre
Cu+2 + Morg_sOH = Morg_sOCu+ + H+
  log_k   1.3
Cu+2 + Morg_wOH = Morg_wOCu+ + H+
  log_k   7.6
```

```
# Plomb
Pb+2 + Morg_sOH = Morg_sOPb+ + H+
  log_k    0.1
Pb+2 + Morg_wOH = Morg_wOPb+ + H+
  log_k    5.9

# Zinc
Zn+2 + Morg_sOH = Morg_sOZn+ + H+
  log_k    -3.7
Zn+2 + Morg_wOH = Morg_wOZn+ + H+
  log_k    0.8

# Complément de la database sur la complexation de P sur les hydroxydes de fer
Hfo_sOH + PO4-3 + 3H+ = Hfo_sH2PO4 + H2O
     log_k   31.29
Hfo_wOH + PO4-3 + 3H+ = Hfo_wH2PO4 + H2O
     log_k   31.29
Hfo_sOH + PO4-3 + 2H+ = Hfo_sHPO4-  + H2O
     log_k   25.39
Hfo_wOH + PO4-3 + 2H+ = Hfo_wHPO4-  + H2O
     log_k   25.39
Hfo_sOH + PO4-3 + H+ = Hfo_sPO4-2 + H2O
     log_k   17.72
Hfo_wOH + PO4-3 + H+ = Hfo_wPO4-2 + H2O
     log_k   17.72
Hfo_sOH + CrO4-2  + H+ = Hfo_sCrO4- + H2O              #Dzombak and Morel, 1990
  log_k    10.85
Hfo_sOH + CrO4-2  + H+ = Hfo_sOH2CrO4-                 #Khaodhiar, 2000
  log_k    7.4
Hfo_sOH + CrO4-2  + 2H+ = Hfo_sOH3CrO4                 #Khaodhiar, 2000
  log_k    14.12


PHASES
CuCO3
     CuCO3 +1.0000 H+  =  + 1.0000 Cu++ + 1.0000 HCO3-
     log_k         1.8487
ZnCO3
     ZnCO3 +1.0000 H+  =  + 1.0000 Zn++ + 1.0000 HCO3-
     log_k         1.8487
PbCO3
     PbCO3 +1.0000 H+  =  + 1.0000 Pb++ + 1.0000 HCO3-
     log_k         1.8487


CuIllite
     K0.6Cu0.25Al1.8Alo.5Si3.5O10(OH)2 +8.0000 H+  =  + 0.2500 Cu++ + 0.6000 K+ + 2.3000 Al+++ +
3.5000 SiO2 + 5.0000 H2O
     log_k         9.0260

SOLUTION 1 # solution à pH neutre, à équilibrer avec les surfaces
  temp     25
  pH       7.6
  pe       2.9
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg
```

```
  Al      0.00001568
  Ca      0.00001355
  Fe      0.000005891
  P       0.00007426
  S       0.00006861
#   Si    0.00007167

  Cr      0.000003423
  Cu      0.000004501
#   Pb    0.0000007885
  Zn      0.0000302
SAVE SOLUTION 1
END

SURFACE 1 # en équilibre avec la solution expérimentale pour la charger
-equilibrate with solution 1
  Morg_sOH    0.06
  Morg_wOH    0.08
  -no_edl
SAVE surface 1

SELECTED_OUTPUT 1
  -file             /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/ChargementMO.xls
  -reset            false
  -pH               true
  -molalities       Morg_sOH              Morg_wOH
                                            Morg_sOAl+2   Morg_wOAl+2
                                            Morg_sOCa+    Morg_wOCa+
                                            Morg_sOFe+    Morg_wOFe+
                                            Morg_sOFe+2   Morg_wOFe+2
                                            Morg_sOPO3-2  Morg_wOPO3-2
                                            Morg_sOCr+2   Morg_wOCr+2
                                            Morg_sOCu+    Morg_wOCu+
                                            Morg_sOPb+    Morg_wOPb+
                                            Morg_sOZn+    Morg_wOZn+
END

SOLUTION 2 # solution à pH neutre, à équilibrer avec la phase gazeuse
  temp     25
  pH       7.6
  pe       2.9
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg

  Al      0.0000361
  Ca      0.0011
  Fe      0.0000204
  P       0.0000354
  S       0.000271
#   Si    0.00022

  Cr      0.000000025
  Cu      0.000000121
#   Pb    0.0000000000232
  Zn      0.00000756
SAVE SOLUTION 2
END
```

```
GAS_PHASE 1
  -fixed_volume
        -equilibrate with solution 2
#       -pressure 1
  -volume 1.5
  -temperature 25
  CO2(g)
  O2(g)
  N2(g)

SAVE Gas_phase 1
END

SOLUTION 3 #Solution intiale pour l'ANC, correspond au batch eau neutre
  temp    25
  pH      7.6 charge
  pe      2.9
  redox   pe
  units   mol/kgw
  density 1
  -water  1 # kg
SAVE SOLUTION 3
END

SOLID_SOLUTIONS 1 #quantité totale de calcite : 0.0575
        CaCuCO3
-comp Calcite   0.0575
-comp CuCO3             0.000001
-comp ZnCO3             0.000001
-comp PbCO3             0.00001
END

EQUILIBRIUM_PHASES 2 #Caractérisation de la phase solide
# Phases de la caractérisation minéralogique
  Albite   0 0.002347     dissolve_only
  Calcite  0 0.0575       dissolve_only
  Chamosite-7A 0 0.001245 dissolve_only
  Pargasite 0 0.00002719  dissolve_only
  Illite   0 0.003939     dissolve_only
  Magnetite 0 0.00004754  dissolve_only
  K-Feldspar 0 0.002752 dissolve_only
  Pyrite   0 0.00003083 dissolve_only
  Quartz   0 0.0004198  dissolve_only

#Rajouts de phases d'après le cas d'étude des phases pures
  Fe(OH)3 0 0.001715      #dissolve_only      #34% du Fer (d'après Legendre)
  Strengite 0 0.001       dissolve_only
  Gypsum 0 0
  Anhydrite 0 0.00001
        Andalusite 0 0

# Phases porteuse d'ETM
        Crocoite    0   0.00002
        Chromite    0   0.00002      dissolve_only
        Ferrite-Cu  0   0.00028      dissolve_only
        Cu          0   0.00001      dissolve_only
        Tenorite    0   0.000005     dissolve_only
        Dioptase    0   0
```

```
        Tsumebite       0       0.000005
        Corkite         0       0.0003
        Galena          0       0.00001
        Ferrite-Zn      0       0.001           dissolve_only
        Zn2SiO4                 0       0.0004          dissolve_only

SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 2
END

SURFACE 2 # surface de complexation des hydroxydes de fer
        -equilibrate with solution 2
        Hfo_sOH                 Fe(OH)3                 equilibrium_phase               0.6
        Hfo_wOH                 Fe(OH)3                 equilibrium_phase               0.3
        -no_edl
END

SOLUTION 4 # solution à pH neutre, à équilibrer avec la surface d'échange
  temp    25
  pH      7.5
  pe      2.9
  redox   pe
  units   mol/kgw
  density 1
  -water  1 # kg

  Al      0.0000361
#   Ca    0.0011
  Fe      0.0000204
  P       0.0000354
  S       0.000271
#   Si    0.00022

  Cr      0.00000025
  Cu      0.00000121
#   Pb    0.000000232
  Zn      0.00000756
SAVE SOLUTION 2
END

EXCHANGE 2 #Surface d'échanges d'ions
        X       0.002
        -equilibrate with solution 4
SAVE EXCHANGE 2
END


# Description du fichier de sortie
SELECTED_OUTPUT 1
  -file             /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/Anc.xls
  -reset            false
  -step             true
  -pH               true
  -pe               true
  -ionic_strength   true
  -totals           Al Ca Fe P S Si Cr Cu Pb Zn
  -molalities               Morg_sOAl+2  Morg_wOAl+2
                                         Morg_sOCa+   Morg_wOCa+
                                         Morg_sOFe+   Morg_wOFe+
                                         Morg_sOFe+2  Morg_wOFe+2
```

Morg_sOPO3-2 Morg_wOPO3-2
Morg_sOCr+2 Morg_wOCr+2
Morg_sOCu+ Morg_wOCu+
Morg_sOPb+ Morg_wOPb+
Morg_sOZn+ Morg_wOZn+

Hfo_sH2PO4 Hfo_wH2PO4
Hfo_sHPO4- Hfo_wHPO4-
Hfo_sPO4-2 Hfo_wPO4-2
Hfo_sCrO4- Hfo_sOH2CrO4-
Hfo_sOH3CrO4
Hfo_sOHCa+2 Hfo_wOCa+
Hfo_sOZn+ Hfo_wOZn+
Hfo_sOCu+ Hfo_wOCu+
Hfo_sOPb+ Hfo_wOPb+
Hfo_sOFe+ Hfo_wOFe+
Hfo_wSO4- Hfo_wOHSO4-2

CaX2 FeX2 CuX2 ZnX2 PbX2 AlX3
AlOHX2

AlO2- NaAlO2HAlO2 Al(OH)2+ AlOH+2
AlHPO4+ Al+3 AlSO4+ Al(SO4)2- Al2(OH)2+4 AlH2PO4+2 Al3(OH)4+5
Al13O4(OH)24+7
Ca+2 CaNO3+ CaSO4 CaHCO3+
CaHPO4 CaCO3 CaOH+ CaH2PO4+ CaPO4- CaP2O7-2
Fe(OH)3- Fe(OH)4-2 Fe(OH)2
FeOH+ FePO4- FeCO3 Fe+2 FeSO4 FeHPO4 FeHCO3+ FeH2PO4+
Fe(OH)4- Fe(OH)3 Fe(OH)2+ FeOH+2 FeCO3+ FeHPO4+ Fe+3
FeSO4+ Fe(SO4)2- Fe2(OH)2+4 FeH2PO4+2 Fe3(OH)4+5 FeNO3+2
FeNO2+2
PH4+ AlHPO4+ H2PO4- FeHPO4+
CaHPO4 HPO4-2 H3PO4 ZnHPO4 CuH2PO4+ CuHPO4 MgHPO4
NaHPO4- CaPO4- CuPO4- ZnPO4- PbHPO4 H2P2O7-2 CaH2PO4+
HP2O7-3 MgPO4- AlH2PO4+2 KHPO4- CaP2O7-2 PbP2O7-2
PO4-3 H3P2O7- FeHPO4 MgH2PO4+ ZnH2PO4+ MgP2O7-2
FeH2PO4+2 NaHP2O7-2 P2O7-4 PbH2PO4+ H4P2O7 FePO4- NaP2O7-3
FeH2PO4+ Na2P2O7-2 KP2O7-3
H2S HS- S-2 S2-2 S3-2 S4-2 S5-2
S2O3-2 HS2O3-
S2O4-2
HSO3- H2SO3 SO2 SO3-2 S2O6-2 S3O6-
2 S4O6-2 S5O6-2
S2O5-2
SO4-2 CaSO4 AlSO4+ ZnSO4 HSO4-
CuSO4 NaSO4- MgSO4 FeSO4+ Al(SO4)2- KSO4- FeSO4 Fe(SO4)2- KHSO4
H2SO4 NH4SO4-
S2O8-2
HSO5-
H2SiO4-2 HSiO3- NaHSiO3 H4(H2SiO4)4-
4 SiO2 H6(H2SiO4)4-2

Cr+2 Cr(OH)4- Cr(OH)3 Cr(OH)2+
CrOH+2 Cr+3 Cr2(OH)2+4 Cr3(OH)4+5 CrO4-3 CrO4-2 HCrO4-
H2CrO4 Cr2O7-2
Cu+ Cu+2 CuCO3 CuOH+ CuHPO4
CuSO4 CuH2PO4+ CuPO4- Cu(CO3)2-2 CuCO3(OH)2-2 CuNO2+ CuO2-2
Cu(NO2)2 CuNH3+2 Cu(NH3)2+2 Cu(NH3)3+2

```
                                                Pb+2  PbNO3+        PbCO3  PbOH+ PbHPO4
        PbP2O7-2        Pb(CO3)2-2      Pb(OH)2         Pb2OH+3       PbH2PO4+      Pb(OH)3-
        Pb3(OH)4+2      Pb4(OH)4+4      Pb6(OH)8+4      Pb+4
                                                Zn+2  ZnSO4 ZnHCO3+       ZnOH+ ZnHPO4
        ZnCO3 ZnH2PO4+      ZnPO4-Zn(OH)2       Zn(OH)3-      Zn(OH)4-2     Zn(NH3)+2
        ZnN3+  Zn(NH3)2+2   Zn(N3)2Zn(NH3)3+2   Zn(NH3)4+2

  -equilibrium_phases  Albite  Calcite  Chamosite-7A  Pargasite  Illite  Magnetite  K-
Feldspar  Pyrite  Quartz
                                                Fe(OH)3       Strengite     Gypsum
        Anhydrite       Andalusite
                                                Crocoite      Chromite      Ferrite-Cu
        Cu      Tenorite        Dioptase        Tsumebite     Corkite Galena Ferrite-Zn
        Zn2SiO4
  -gases          CO2(g)  O2(g)
  -solid_solutions  Calcite     CuCO3 ZnCO3  PbCO3
  -gases          CO2(g)  O2(g)   N2(g)


USE Solution 3
USE Equilibrium_phases 2
USE Solid_solutions 1
USE Gas_phase 1
USE Surface 1
USE Surface 2
USE Exchange 2
        REACTION 1
  KOH     1
  0.5 moles in 100 steps
END

USE Solution 3
USE Equilibrium_phases 2
USE Solid_solutions 1
USE Gas_phase 1
USE Surface 1
USE Surface 2
USE Exchange 2
        REACTION 2
END

USE Solution 3
USE Equilibrium_phases 2
USE Solid_solutions 1
USE Gas_phase 1
USE Surface 1
USE Surface 2
USE Exchange 2
        REACTION 3
  HNO3    1
  0.5 moles in 100 steps
END
```

Annexe B : Le code PHREEQC associé à l'article 3

```
DATABASE C:\Users\clementine.drapeau\Desktop\Thèse\10_Database\llnldb.dat
+TITLE Calcite pure

SOLUTION 1
  temp     25
  pH       7.0 charge
  pe       1
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg
SAVE Solution 1

GAS_PHASE 1
  -fixed_volume
  -pressure 1
  -volume 1.5
  -temperature 25
  CO2(g)   0.00037
  O2(g)    0.002067
  N2(g)    0.78084
  Ar(g)    0.0934

SAVE Gas_phase 1


EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Calcite  0 0.28475      dissolve_only
  Quartz   0 0.01165      dissolve_only
  Foshagite 0 0


END

# Description du fichier de sortie
SELECTED_OUTPUT 1
  -file             /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/Anc.xls
  -reset            false
  -step             true
  -pH               true
  -pe               true
  -ionic_strength     true
  -totals           Ca
  -molalities       Ca+2  CaCO3  CaHCO3+
                  CaNO3+  CaOH+
  -equilibrium_phases  Quartz  Calcite   Foshagite
  -gases            CO2(g)  O2(g)

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
          REACTION 1
  KOH      1
  1 moles in 100 steps
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
```

```
        REACTION 2
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
        REACTION 3
        HNO3    1
        1 moles in 100 steps
END
```

```
DATABASE C:\Users\clementine.drapeau\Desktop\ThËse\10_Database\llnldb.dat
+TITLE Pyrite Pure


SOLUTION 1
  temp     25
  pH       7.0 charge
  pe       1
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg
SAVE Solution 1

GAS_PHASE 1
  -fixed_volume
  -pressure 1
  -volume 1.5
  -temperature 25
  CO2(g)   0.00037
  O2(g)    0.002067
  N2(g)    0.78084
  Ar(g)    0.0934

SAVE Gas_phase 1


EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Quartz   0 0.016478    dissolve_only
  Pyrite   0 0.0047      dissolve_only
  Fe(OH)2      0 0
  Fe(OH)3      0 0



END

# Description du fichier de sortie
SELECTED_OUTPUT 1
  -file            /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/Anc.xls
  -reset           false
  -step            true
  -pH              true
  -pe              true
  -ionic_strength     true
  -totals          Fe S
  -molalities      Fe+2  FeSO4  FeHCO3+       FeOH+ FeCO3  Fe(OH)2        Fe(OH)3-
        Fe(OH)4-2
                                        Fe(OH)2+       FeOH+2         Fe+3    Fe(OH)3
        FeSO4+  FeCO3+         Fe(SO4)2-       Fe(OH)4-       Fe2(OH)2+4     Fe3(OH)4+5
        FeNO2+2         FeNO3+2
                                        H2S    HS-     S2-2     S3-2     S4-2     S5-2
                                        S2O3-2 HS2O3-
                                        S2O4-2
                                        HSO3- H2SO3  SO2      SO3-2    S4O6-2  S2O6-2  S3O6-2  S5O6-
2
                                        S2O5-2
                                        SO4-2  FeSO4 HSO4-     H2SO4          NH4SO4-
FeSO4+Fe(SO4)2-
```

```
                                        S2O8-2
                                        HSO5-
  -equilibrium_phases  Quartz  Pyrite   Fe(OH)2                  Fe(OH)3
  -gases               CO2(g)  O2(g)

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
        REACTION 1
  KOH     1
  1 moles in 100 steps
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
        REACTION 2
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
        REACTION 3
        HNO3    1
        1 moles in 100 steps
END
```

```
DATABASE C:\Users\clementine.drapeau\Desktop\ThËse\10_Database\llnldb.dat
+TITLE Assemblage

PHASES
Gypsum
      CaSO4:2H2O  =  + 1.0000 Ca++ + 1.0000 SO4-- + 2.0000 H2O
      log_k         -5.5          #-4.4823

SOLUTION 1
   temp     25
   pH       7.0 charge
   pe       1
   redox    pe
   units    mol/kgw
   density  1
   -water   1 # kg
#SAVE Solution 1

GAS_PHASE 1
   -fixed_volume
   -pressure 1
   -volume 1.5
   -temperature 25
   CO2(g)   0.00037
   O2(g)    0.002067
   N2(g)    0.78084
   Ar(g)    0.0934

#SAVE Gas_phase 1


EQUILIBRIUM_PHASES 1
   Calcite   0 0.28475 dissolve_only
   Quartz    0 0.0114839 dissolve_only
   Pyrite    0 0.0032 dissolve_only
   Gypsum    0 0
   Foshagite 0 0
   Fe(OH)2 0 0
   Fe(OH)3         0 0

END

# Description du fichier de sortie
SELECTED_OUTPUT 1
   -file             /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/Anc.xls
   -reset            false
   -step             true
   -pH               true
   -pe               true
   -ionic_strength      true
   -totals           Ca Fe S
   -molalities         Ca+2  CaCO3  CaHCO3+
                  CaNO3+  CaOH+
                  Fe+2          FeSO4  FeHCO3+          FeOH+ FeCO3  Fe(OH)2          Fe(OH)3-
          Fe(OH)4-2
                                                Fe(OH)2+        FeOH+2          Fe+3     Fe(OH)3
          FeSO4+  FeCO3+          Fe(SO4)2-         Fe(OH)4-          Fe2(OH)2+4       Fe3(OH)4+5
          FeNO2+2          FeNO3+2
                                                H2S     HS-       S2-2      S3-2      S4-2      S5-2
```

```
                                        S2O3-2 HS2O3-
                                        S2O4-2
                                        HSO3- H2SO3 SO2 SO3-2 S4O6-2 S2O6-2 S3O6-2 S5O6-
2
                                        S2O5-2
                                        SO4-2 FeSO4 HSO4- H2SO4 NH4SO4-
FeSO4+Fe(SO4)2-
                                        S2O8-2
                                        HSO5-
  -equilibrium_phases Quartz Calcite Pyrite Gypsum Fe(OH)2 Foshagite Fe(OH)3
  -gases CO2(g) O2(g)

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
        REACTION 1
  KOH 1
  1 moles in 100 steps
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
        REACTION 2
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
        REACTION 3
        HNO3 1
        1 moles in 100 steps
END
```

Annexe C : Le code PHREEQC associé à l'article 4

```
# Modélisation : mobilité du plomb en fonction du pH
# Etude : Déchet minier, Zeida, Maroc

SOLUTION 2 #Solution à mettre en équilibre avec phase gazeuse et autres surface
  temp     25
  pH       8.215
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg

  Al       0.0000000532
  Ba       0.0000008884
  Ca       0.0001813
  K        0.00007043
  Si       0.00009719

SAVE SOLUTION 2
END

SOLUTION 1 #Solution initiale pour l'ANC, correspond au batch eau neutre
  temp     25
  pH       8.215 charge
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg
SAVE SOLUTION 1
END

EXCHANGE 2 #Surface d'échanges d'ions
        X          0.009    #0.2
        -equilibrate with solution 2
SAVE EXCHANGE 2
END

GAS_PHASE 1 #Quantité de gaz introduite dans le batch #pp défini par l'article sur les phases pures
  -fixed_volume
        -equilibrate with solution 2
  -volume 2.5
  -temperature 25
  CO2(g)
  O2(g)
  N2(g)

SAVE Gas_phase 1
END

EQUILIBRIUM_PHASES 1 #Caractérisation de la phase solide

# Phases de la caractérisation minéralogique
        Quartz              0       0.0129952       dissolve_only
        K-Feldspar          0       0.00908
        Chamosite-7A        0       0.0002005       dissolve_only
        Albite              0       0.0003013       dissolve_only
        Kaolinite           0       0.001822        dissolve_only
        Barite              0       0.003385
        Fluorite            0       0.000269
```

```
# Phases supplémentaires : MI, impact sur le pH (majeurs)
        Fe(OH)3                 0       0.001
        Hematite                0       0.0001          dissolve_only
        Pyrite                  0       0.0001
        Fluorapatite            0       0.0001

# Phases porteuses plomb
        Galena                  0       0.00071         dissolve_only
        Cerussite               0       0.00009

        Alamosite               0       0.00043         dissolve_only
        Lanarkite               0       0.000001


SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1
END

SURFACE 1 # surface de complexation des hydroxydes de fer
        -equilibrate with solution 2
        Hfo_sOH                 Fe(OH)3                 equilibrium_phase               0.5
        Hfo_wOH                 Fe(OH)3                 equilibrium_phase               1.3
        -no_edl
END

# Description du fichier de sortie
SELECTED_OUTPUT 1
  -file             /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/Anc.xls
  -reset             false
  -step              true
  -pH                true
  -pe               true
  -ionic_strength     true
  -totals           Pb
  -equilibrium_phases  Quartz  K-Feldspar       Chamosite-7A   Albite                  Kaolinite
        Barite              Fluorite
                                        Fe(OH)3         Hematite        Pyrite
        Fluorapatite
                                        Galena          Cerussite       Litharge
        Massicot                Alamosite       Lanarkite       Plattnerite
  -molalities                    PbX2   Hfo_sOPb+       Hfo_wOPb+


# Description du fichier de sortie spéciation plomb
SELECTED_OUTPUT 2
  -file             /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/AncPlomb.xls
  -reset             false
  -step              true
  -pH                true
  -pe               true
  -ionic_strength     true
  -totals           Pb
  -equilibrium_phases  Galena  Cerussite         Litharge                Massicot
        Alamosite       Lanarkite       Plattnerite
  -molalities                    PbX2
                                        Hfo_sOPb+       Hfo_wOPb+
                                        Pb+2            Pb+4
                                        PbOH+                   Pb(OH)2                 Pb(OH)3-
        Pb(CO3)                 Pb(CO3)2-2
```

PbF+ PbF2 PbHPO4
PbP2O7-2 PbH2PO4+
PbNO3+
Pb2OH+3
Pb3(OH)4+2
Pb4(OH)4+4
Pb6(OH)8+4

```
USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
USE Exchange 2
USE Surface 1
        REACTION 1
  NaOH      1
  0.03 moles in 100 steps
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
USE Exchange 2
USE Surface 1
        REACTION 2
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
USE Exchange 2
USE Surface 1
        REACTION 3
  HNO3     1
  0.12 moles in 100 steps
END
```

```
# Modélisation : mobilité du plomb en fonction du pH
# Etude : Déchet minier, Mibladen, Maroc

SOLUTION 2 #Solution à mettre en équilibre avec phase gazeuse et autres surface
  temp     25
  pH       9.235
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg

  Ba       0.0008374
  Ca       0.6736
  K        0.04160
  Si       0.02631
  Zn       0.001545

SAVE SOLUTION 2
END

EXCHANGE 2 #Surface d'échanges d'ions
        X          0.0003   #0.005
        -equilibrate with solution 2
SAVE EXCHANGE 2
END

GAS_PHASE 1 #Quantité de gaz introduite dans le batch #pp défini par l'article sur les phases pures
  -fixed_volume
 -equilibrate with solution 2
  -volume 2.5
  -temperature 25
  CO2(g)
  O2(g)
  N2(g)
SAVE Gas_phase 1
END

SOLUTION 1 #Solution initiale pour l'ANC, correspond au batch eau neutre
  temp     25
  pH       9.235 charge
  redox    pe
  units    mol/kgw
  density  1
  -water   1 # kg
SAVE SOLUTION 1
END

EQUILIBRIUM_PHASES 1 #Caractérisation de la phase solide

# Phases de la caractérisation minéralogique
        Quartz                  0       0.008307        dissolve_only
        Chamosite-7A            0       0.0003767
        Dolomite                0       0.0222198
        Calcite                 0       0.014326
        Barite                  0       0.00284
        Fluorite                0       0.00457

# Phases supplémentaires : SEM/EDS et MI, impact sur le pH (majeurs)
        Fe(OH)3                         0       0.00743
```

```
        Hematite                0       0.001           dissolve_only
        Pyrite                  0       0.000025

# Phases porteuses plomb
                #SEM/EDS
        Galena                  0       0.000009794             dissolve_only
        Cerussite               0       0.00001098              dissolve_only
        Pb                      0       0.0000029
                #Modélisation inverse
        Alamosite               0       0.00000396              dissolve_only

SAVE EQUILIBRIUM_PHASES 1
END

SURFACE 1 # surface de complexation des hydroxydes de fer
        -equilibrate with solution 2
        Hfo_sOH                 Fe(OH)3                 equilibrium_phase               0.002
                #0.93
        Hfo_wOH                 Fe(OH)3                 equilibrium_phase               0.0015
                #0.65
        -no_edl
END

# Description du fichier de sortie
SELECTED_OUTPUT 1
  -file         /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/Anc.xls
  -reset        false
  -step         true
  -pH           true
  -pe           true
  -ionic_strength     true
  -totals       Pb
  -equilibrium_phases  Quartz  Chamosite-7A  Dolomite        Calcite         Barite
        Fluorite
                                        Fe(OH)3         Hematite        Pyrite
                                        Galena          Cerussite       Pb

                                        Litharge        Massicot        Alamosite
        Lanarkite       Plattnerite
  -molalities                   PbX2            Hfo_sOH                 Hfo_wOH
        Hfo_sOPb+       Hfo_wOPb+

# Description du fichier de sortie spéciation plomb
SELECTED_OUTPUT 2
  -file         /Users/clementine.drapeau/Desktop/Tests/AncPlomb.xls
  -reset        false
  -step         true
  -pH           true
  -pe           true
  -ionic_strength     true
  -totals       Pb
  -equilibrium_phases  Galena  Cerussite       Pb              Massicot                Alamosite
        Lanarkite
  -molalities                   PbX2
                                        Hfo_sOPb+       Hfo_wOPb+
                                        Pb+2            Pb+4
                                        PbOH+                   Pb(OH)2         Pb(OH)3-
        Pb(CO3)                 Pb(CO3)2-2
                                        PbF+            PbF2
```

PbNO3+
Pb2OH+3
Pb3(OH)4+2
Pb4(OH)4+4
Pb6(OH)8+4

```
USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
USE Exchange 2
USE Surface 1
        REACTION 1
  NaOH      1
  0.05 moles in 100 steps
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
USE Exchange 2
USE Surface 1
        REACTION 2
END

USE Solution 1
USE Equilibrium_phases 1
USE Gas_phase 1
USE Exchange 2
USE Surface 1
        REACTION 3
  HNO3     1
  0.15 moles in 100 steps
END
```

Annexe D : Poster pour le GFHN

Les Journées scientifiques du GFHN 2015, 40 ème anniversaire
24-25 novembre 2015, IFSTTAR Marne-La-Vallée

Caractérisation et Modélisation Géochimique de la Solubilisation des Eléments dans les Sédiments de l'Assainissement Urbain

Clémentine Drapeau[1], Laurent Lassabatère[1], Denise Blanc[2], Cécile Delolme[1]

[1] Université de Lyon ; UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés ; Université Lyon 1 ; ENTPE ; CNRS ; 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France
[2] Université de Lyon, INSA-Lyon, Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) - Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP), 7 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

Introduction

Les sédiments de l'assainissement urbain peuvent être très pollués, comme c'est le cas pour les sédiments des bassins de décantation et d'infiltration des eaux pluviales :



Le verrou scientifique essentiel porte sur l'identification des mécanismes d'altération des minéraux de ces sédiments urbains et du relargage des éléments majeurs et traces métalliques au contact de l'eau pluviale. L'objectif étant de :

- mieux gérer l'ouvrage d'infiltration,
- connaître le risque de contamination chimique de la nappe réceptrice,
- décider de leur devenir en cas de curage.

Matériel et Méthode

La matrice étudiée est un sédiment issu d'un bassin d'infiltration d'eaux pluviales drainant les eaux de ruissellement collectées sur une zone industrielle de 185 hectares (Site Django Reinhardt, Chassieu, Région de Lyon). Une caractérisation par Diffraction des Rayons X couplée à des analyses de teneurs totales ont permis de décrire semi quantitativement les principales phases minérales et éléments cibles majeurs et traces.
L'objectif, ici, est de compléter ces analyses afin de décrire finement les mécanismes d'altération des minéraux de ces sédiments urbains et du relargage des majeurs et éléments traces au contact de l'eau pluviale. Pour cela, nous avons suivit la méthodologie suivante :

Méthodologie générale de description des mécanismes de relargage

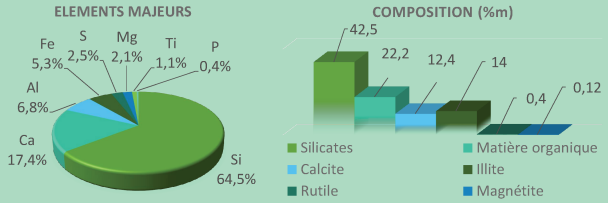
Volet expérimental		Volet de modélisation géochimique	
Dosage de neutralisation acido-basique, d'après la méthode CENT/TS 14429	Traitement de l'information par dérivation du signal (dH⁺/dpH) d'après la méthode de Glass	Logiciel PhreeqC (Parkhust) Base de données *hlln_db* (Peyronnard)	- Etude des phases isolées - Assemblage phase par phase - Simulation complète

Le tableau 1 suivant présente un extrait des différentes phases présentes dans l'assemblage :

Phases	Réactions	Log_K	Quantités modélisées (mmol/100g)
Albite	$NaAlSi_3O_8$ +4 $H^+ \leftrightarrow$ Al^{3+} + Na^+ + 2 H_2O + 3 SiO_2	2.77	0,755 Dissolve Only
$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3$ + $OH^- \leftrightarrow$ $Al(OH)_4^-$	0,24	0
Calcite	$CaCO_3$ + $H^+ \leftrightarrow$ Ca^{2+} + HCO_3^-	1,85	62
Illite	$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{1.8}Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$ +8 $H^+ \leftrightarrow$ Mg^{2+} + 0.6 K^+ + 2.3 Al^{3+} + 3.5 SiO_2 + 5 H_2O	9,03	2,88

Résultats

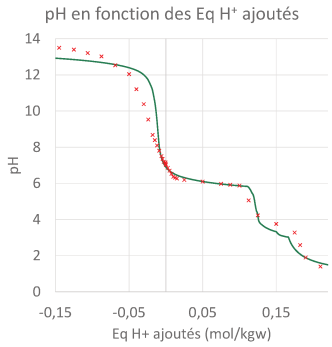
Caractérisations initiales

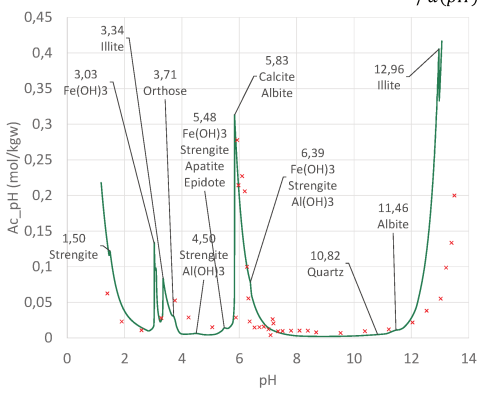


Les résultats de **modélisation**, sont en adéquation avec les résultats expérimentaux et montrent le pouvoir tampon du sédiment testé. Les deux zones de stabilité du pH avec ajout de protons sont bien modélisées, autant qualitativement que quantitativement.

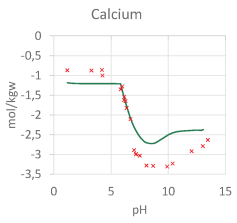
La **courbe transformée** de la modélisation géochimique permet de faire correspondre chacun des pics à une dissolution/précipitation de phases minérales. Cela permet d'identifier dans le signal expérimental, les phases responsables des évolutions marquées :

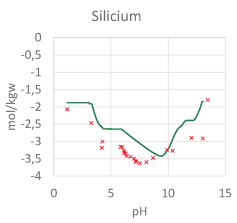
- zone tampon à pH = 6 ➔ dissolution calcite et albite
- zone tampon à pH = 3.5 ➔ dissolution orthose, illite, et $Fe(OH)_3$.

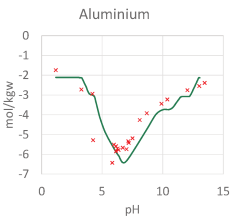


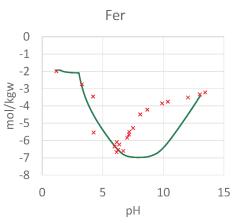


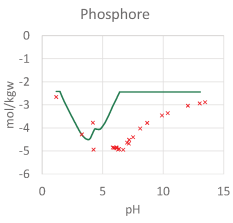
Légende :
- Modélisation
- Expérimental











Eléments : Ca, Si, Al, Fe et P

La modélisation de l'ANC reproduit fidèlement le relargage des majeurs Ca, Al, Si. En ce qui concerne le fer et le phosphore, la modélisation représente correctement le relargage en zone acide mais de manière moins fidèle le relargage en basique.

Calcium	• Relargage pH < 7 et plateau ➔ Dissolution calcite (pH = 5,9) et apatite/épidote (pH = 5,6) • Relargage pH > 9,5 ➔ Complexation matière organique (pH = 9)
Silice	• Premier relargage acide ➔ Dissolution albite (pH = 6.7) • Second relargage acide ➔ Dissolution illite et orthose (pH = 3,3) • Premier relargage basique ➔ Dissolution quartz (pH = 10,4) • Second relargage basique ➔ Dissolution albite (pH = 10,8) • Troisième relargage basique ➔ Dissolution de l'illite (pH = 12,9)
Aluminium	• Premier relargage acide ➔ Dissolution Al(OH)3 (pH = 4.5) et albite (pH = 6.7) • Second relargage acide ➔ Dissolution orthose et illite (pH = 3.3) • Premier relargage basique ➔ Dissolution Al(OH)3 (pH = 6) • Second relargage basique ➔ Dissolution albite (pH = 10.8) • Troisième relargage basique ➔ Dissolution illite (pH = 12.9)
Fer	• Relargage acide ➔ Dissolution Fe(OH)3 (pH = 3.03), épidote (pH = 5.48) et strengite (pH = 4.5)
Phosphore	• Relargage acide ➔ Dissolution apatite et strengite (pH = 5.48)

Conclusion

La modélisation géochimique représentant le dosage ANC expérimental permet la compréhension fine du rôle de chacune des phases minérales sur le pouvoir tampon du sédiment étudié et sur le relargage du calcium, silicium et aluminium. Si certaines phases majeures ont des rôles précis et stables (calcite), c'est parfois l'assemblage de certaines phases qui conditionne le relargage des éléments (orthose et illite). Ces résultats montrent l'intérêt de la modélisation pour comprendre les interactions entre les phases en fonction des conditions du milieu. Par la suite, nous étendrons la méthodologie au relargage d'autres éléments et particulièrement des traces métalliques, mais également sur d'autres types de terres polluées.

Références :

Glass, G. K. and N. R. Buenfeld (1999). "*Differential acid neutralisation analysis.*" Cement and Concrete Research **29**: 1681–1684.
Parkhust, D. L. and C. A. J. Appelo (1999). "*User's guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations: Water Resources Investigations.*".
Peyronnard, O., D. Blanc, et al. (2009b). "*Study of mineralogy and leaching behavior of stabilizaed/solidified sludge using differential acid neutraization analysis. Part II : Use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification.*" Cement and Concrete Research **39**: 9.

Annexe E : Poster pour l'EGU

Impact of the volume of gaseous phase in closed reactors on Acid Neutralization Capacity results and modelling

Clémentine Drapeau[1], Laurent Lassabatère[1], Denise Blanc[2], Cécile Delolme[1]

[1] Université de Lyon ; UMR5023 Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés ; Université Lyon 1 ; ENTPE ; CNRS ; 3, rue Maurice Audin, Vaulx-en-Velin, F-69518, France
[2] Université de Lyon, INSA-Lyon, Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) - Déchets Eau Environnement Pollutions (DEEP), 7 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

This presentation participates in OSPP
EGU Outstanding Student Poster & PICO Contest

Introduction

The understanding of the **geochemical behavior** of **polluted solid materials** is often challenging, time consuming and requires significant costs. Nevertheless, given :
i) the increasing amounts of polluted solid materials,
ii) related risks for health and environment,

It is more and more crucial to understand the **leaching of majors and trace metals elements** from these matrices. In the designs of methods to quantify pollutant solubilization, the combination of :
- Experimental procedures (**Acid Neutralization Capacity** titration)
- With modeling (software **PhreeqC),**

approaches has recently gained attention.

But this approach requires adequate numerical simulation of leaching experimentation. Besides, the gas phase present in ANC reactors is never accounted for whereas it may play a key role regarding processes and modeling. This study aims at understanding the influence of the atmospheric gas phase on dissolution processes and modeling.

Materials and Methods

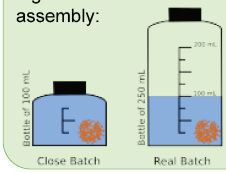
The modeling of ANC titration applies to the following three case study: Close, Real and Open batch.

Acid Neutralization Capacity Test		PhreeqC Modeling	
Norm CENT/TS 14429	Batch of 250mL, 10g of dry matter, 100mL of acid or base solution (HNO_3/KOH)	SoftWare PhreeqC[1] interactive Version 3.1.2.853, Database[2] : *hlln_db*	Calcite 20%, Quartz 10% and Pyrite 2%

The following Table 1 shows the assembly of pure phases of the case study:

Phases	Calcite	Quartz	Pyrite
Dissolution Reaction	$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$	$SiO_2 + 2\,H_2O \leftrightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} + 2\,H^+$	$FeS_2 + H_2O \leftrightarrow 0.25\,H^+ + 0.25\,SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75\,HS^-$
Log_K	1.8487	-26.9593	-24.6534
Content (mol/L)	0.199820162	0.16644474	0.01667014

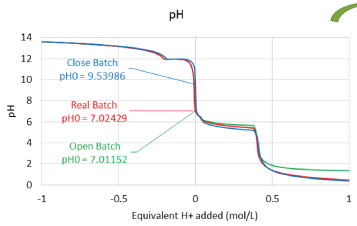
Figure 1 shows the three case studies associated with the modeling code to include the gas phase and mineral assembly:

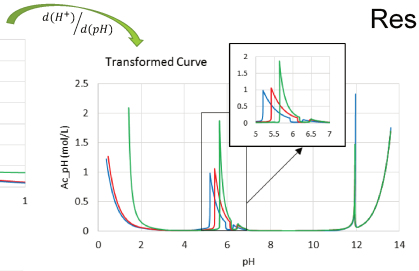


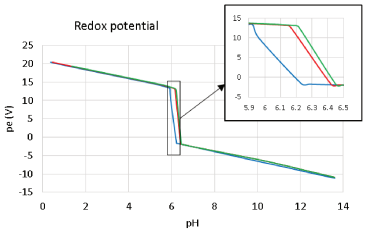

```
GAS_PHASE 1
   -fixed_volume or fixed_pressure
   -pressure 1
   -volume 1.5
   CO2(g)   0.00037
   O2(g)    0.2067
   Ar(g)    0.09340
   N2(g)    0.78084
```

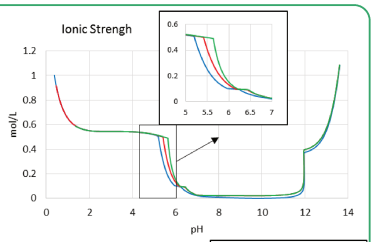
```
EQUILIBRIUM_PHASES 1
   Calcite  0 0.199820162
   Pyrite   0 0.01667014 dissolve_only
   Quartz   0 0.16644474 dissolve_only
```

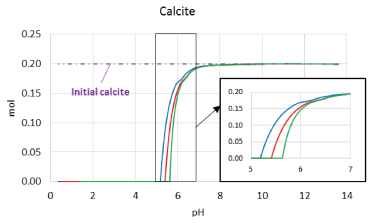
Results

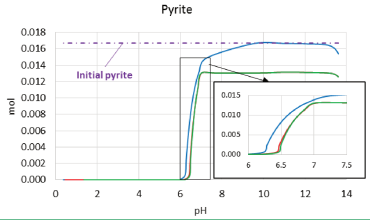


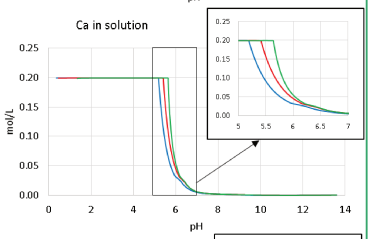


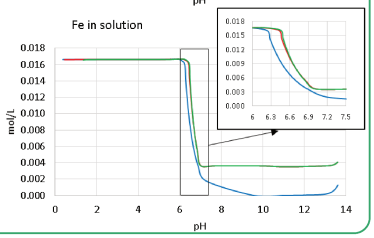












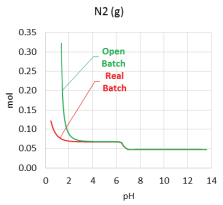
Phase Gas Influence

1) Impact on modeling ANC results increasingly important when the gas content increases:
pH buffer = 6 / amplitude and position of the peaks of the transformed curve / calcite and Ca / ionic strength

2) Influence between presence and absence of gas phase, whatever the quantity, when the close batch curve (blue one) stands out:
a) Change in redox potential between 6.5<pH<6
b) Dissolution Pyrite and Fe leaching

3) Influence between quantity and partial pressure of gas phase, when the Open Batch curve (green one) stands out:
Change in asymptote position for the acide range : pH=1.3 in Open Batch and pH=0.37 in Real and Close Batchs.

Discussion

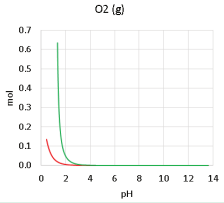


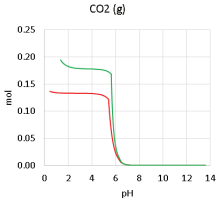
N_2

- **6<pH<6.5**: production of N_2 (g) ➔ Influence on redox potential, pyrite and Fe whatever the quantity
- **Acid zone**: production of N_2 (g) during acidification by addition of HNO_3

O_2

O_2 oxidizing power of the Fe(II) produced by the **dissolution of pyrite** :
$Fe^{2+} + 0.25\,O_2 + H^+ \leftrightarrow Fe^{3+} + 0.5\,H_2O$
Appearance of Fe(III) in a basic area which amplify the dissolution of pyrite.





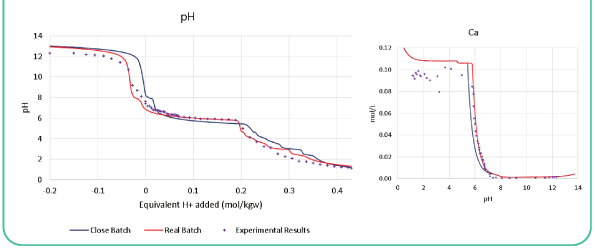
CO_2

Influence on the **dissolution of calcite**[3] :
(1) $H^+ + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$
(2) $H_2CO_3 + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$
(3) $H_2O + CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$
When the partial pressure of CO_2 is low, the reactions (1) and (3) are dominant but when the partial pressure of CO_2 increases, it is the reaction (2) becomes significant.

Conclusion

This case of study highlights the importance of gas phase on processes and modeling of the phases of the dissolutions. Accounting for the gas phase is then mandatory and crucial. Any modeling methodology based on the description of the system without the gas phase may be biases and lead to erroneous results and conclusions.

This poster illustrates a part of global methodology. Below, two graphs present an application of this methodology and the influence of gas phase on the case of complex matrix : an urban sediment in infiltration basin, Chassieu, Lyon. This results could be generalized to most of polluted matrices.



Références :

1 Parkhust, D. L. and C. A. J. Appelo (1999). "User's guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations: Water Resources Investigations.".
2 Peyronnard, O., D. Blanc, et al. (2009b). "Study of mineralogy and leaching behavior of stabilizaed/solidified sludge using differential acid neutraization analysis. Part II : Use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification." Cement and Concrete Research 39: 9.
3 Plummer, L., Wigley, T., Parkhurst, D., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO 2-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO 2. Am. J. Sci. 278, 179–216.