



THESE

présentée par

Caroline VANSIMAEYS

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Spécialité : Géosciences, Ecologie, Paléontologie, Océanographie.

Doctorat délivré conjointement par l'Ecole des Mines de Douai et l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1

Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage Approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé

Date de soutenance : 7 juillet 2011

Composition du jury :

Mostafa Benzaazoua	Rapporteur	INSA Lyon
Mikael Motelica	Rapporteur	Université d'Orléans
Yves-Marie Cabidoche	Examineur	INRA Guadeloupe
Valérie Cappuyns	Examineur	Hogeschool-Universiteit Brussel
Agnès Laboudigue	Directrice de thèse	Ecole des Mines de Douai
Philippe Bataillard	Encadrant	BRGM

Laboratoire d'accueil : Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai.

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)

Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage contaminés. Approche mécanistique du transfert de métaux en milieu poreux non saturé

Mots clés : Sédiments de curage, éléments traces métalliques, extractions chimiques sélectives, spéciation, vieillissement, dépôt.

Résumé

L'entretien des cours d'eau génère des volumes conséquents de sédiments, qui, en zones urbanisées, sont souvent contaminés en métaux. Une fois curés, ces sédiments sont déposés à terre de façon pérenne ou transitoire ; se pose alors la question de leur impact environnemental. L'objectif de ce travail était d'évaluer l'évolution du potentiel mobilisable de métaux et les paramètres en jeu dans le vieillissement des dépôts. Ce dernier a été simulé en conditions contrôlées au laboratoire à l'aide de deux protocoles de vieillissement : le premier visant à simuler un dépôt en conditions drainantes, le second en conditions hydromorphes. La mise en solution des métaux et l'évolution de leur distribution dans les compartiments de la phase solide ont été suivies au cours du temps. La mise en dépôt provoque un départ rapide de Cd, Cu, As et Zn vers le compartiment matière organique, associations stables avec le vieillissement du dépôt sauf pour le Cd. Le transfert de Cd, Cu, As et Pb vers le compartiment oxyhydroxydes intervient plus tardivement et ces associations perdurent avec le temps. Seule l'association Zn-oxyhydroxydes est rapide mais elle est instable au cours du temps. Le compartiment acido-soluble devient rapidement prépondérant pour le Zn, le Cd et le Pb suite à la mise en dépôt et le reste avec le vieillissement. Les conditions de dépôt ont un impact mineur durant les premiers temps suivant la mise à terre. Par contre, avec le temps de dépôt, les conditions d'hydromorphie entraînent un départ de quantités plus élevées de Cd, Cu et Zn vers les eaux de drainage et dans le compartiment échangeable du sédiment par rapport au dépôt en conditions drainantes.

**Behaviour of contaminated dredged sediment over time after land disposal.
Mechanistic approach of metal transfer in non saturated porous media.**

Mots clés : Dredged sediment, metals, selective dissolutions, speciation, ageing, deposit.

Abstract

Canal dredging generates high volumes of sediments which are often heavily contaminated with metals, especially in industrialized zones. Dredged sediments are usually deposited on land for long or temporary periods, and may impact surrounding environments. The aim of this study was to assess the potential of metal mobilisation during the ageing of sediment deposits. Sediment ageing was simulated in laboratory under controlled conditions with two protocols of wetting-drying : le first one simulated a sediment disposal in drained conditions and the second one hydromorphic conditions. The solubilisation of metals and their speciation in solid phase were followed over time. The distribution of metals was determined by selective dissolution. Sediment deposit on land leads to a fast transfer of Cd, Cu, As and Zn into the organic matter pool and these associations are stable with time excepted for Cd. The transfer of Cd, Cu, As and Pb into the oxyhydroxydes pool takes place later on following the disposal of sediment, excepted for the Zn-oxyhydroxides association, which is rapid but not stable with time. The acido-soluble pool becomes rapidly predominant for Zn, Cd and Pb after the sediment disposal and persists over time. Deposit conditions have no impact during the first time of the deposit. But, with time, hydromorphic conditions lead to a transfer of higher quantities of Cd, Cu and Zn into draining water and into exchangeable positions than the deposit in drained conditions.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury, Mme Valérie Cappuyns et Messieurs Mostafa Benzaazoua, Mikael Motelica et Yves-Marie Cabidoche, pour m'avoir accordé de leur temps ainsi que pour leurs remarques constructives.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Agnès Laboudigue ma directrice de thèse. Merci pour ta disponibilité, ton écoute et tes conseils avisés. J'ai énormément appris à tes côtés tant au niveau scientifique qu'humain.

Je tiens également à remercier tout particulièrement Philippe Bataillard mon encadrant de thèse. Merci pour ton implication malgré la distance.

J'ai eu la chance de réaliser ce travail de thèse au sein du projet Gedset, cela m'a permis de bénéficier de nombreux échanges avec les acteurs de ce projet et je les en remercie. Merci aux VNF ainsi qu'au MET Wallons de m'avoir ouvert les portes de sites de dépôts. Merci en particulier à Bruno Lemièrre pour les escapades Niton sur les canaux et sites de dépôts du Nord.

Un merci tout spécial à Géraldine Picot et Valérie Guérin.

Cette thèse s'est déroulée au département GCE de l'Ecole des Mines de Douai dont je remercie tout le personnel. Merci à Jacqueline et Carole pour les coups de mains administratifs. Je remercie également les techniciens du département Johanna et Dominique, Guillaume, Michael et Christophe pour leur aide et leur conseils. Merci à David Buldeel de m'avoir fait confiance au labo de chimie, à Rachid Zentar pour ses conseils. Mes remerciements vont également à Claire Alary et Thomas Deschamps avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je tiens enfin à remercier mes collègues thésards ou post docs grâce à qui je garderai de très bons souvenirs de ces trois ans au GCE, entre les semaines de la blague, les soirées et les goûters aux saveurs parfois...étranges. Merci à Mohamed et Nassim mes compagnons de route de la première heure. Merci à Nathalie, Thomas n°1, Thomas n°2, Erwan, Idriss, Samira, Adolphe, Raouf, Youness, Dongxing, Zengfeng, Hung, Abdel, Emminence, Alexandra, Mohamad, Amine, Mathilde, Stéphanie, Tang, Than, Nadine, Julien...et tout ceux que j'oublie.

Je remercie également toutes les personnes grâce à qui ces trois ans n'ont pas été que labo, métro, dodo : Marlène, Hassen, Noam, Claire, Laurent, Anne-So, Nico, Florent, Dédé, Mawy, Teddy, Karlyne, Nico, Julio, Jojo, Simon, Virginie, Polo, Johan, Sylvain...et tout les autres.

Un grand merci à ma belle famille pour son soutien et bien sur à mes parents sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Merci surtout de m'avoir supportée pendant les derniers mois de rédaction...

Enfin, un grand merci à Olivier, je n'aurais pu mener à bien ce travail sans ton soutien de tous les instants.

Table des matières

Introduction	1
1 Revue bibliographique	7
1.1 Origine des métaux	8
1.1.1 Origine naturelle	8
1.1.2 Origine anthropique	8
1.2 Mécanismes de fixation des métaux dans les sols et les sédiments	9
1.2.1 Les sites de fixation de surface	10
1.2.1.1 Charges de type permanentes	10
1.2.1.2 Charges de type variables	10
1.2.2 Adsorption	12
1.2.3 Complexation	12
1.2.4 Diffusion isomorphique	13
1.2.5 Précipitation et co-précipitation	13
1.3 Les sédiments fluviaux en place	14
1.3.1 Conditions physico-chimiques	15
1.3.2 Les principales phases fixatrices de métaux	16
1.3.2.1 Les sulfures	17
1.3.2.2 Les oxyhydroxydes de fer et de manganèse	18
1.3.2.3 Les carbonates	20
1.3.2.4 La matière organique	21
1.3.2.5 Les phyllosilicates	22
1.3.2.6 Les phosphates	23
1.3.3 Stabilité, impact environnemental	23
1.4 Sortie d'eau et mise en dépôt	24
1.4.1 Conditions physico-chimiques	24
1.4.2 Mobilité et phases fixatrices des métaux	26

1.5	Evolution du dépôt sédimentaire	27
1.5.1	Conditions environnementales et physico-chimiques	28
1.5.2	Mobilité et phases fixatrices des métaux	29
1.6	Méthode de simulation du vieillissement de la matrice sédimentaire	32
1.7	Méthodes d'étude de l'évolution des contaminants	34
1.7.1	Estimation de la mobilité des métaux	36
1.7.2	Caractérisation des phases porteuses des éléments traces métalliques	38
1.7.2.1	Caractérisation par voies chimiques	38
1.7.2.2	Caractérisation par voies physiques	40
1.8	Conclusions de la revue bibliographique	44
2	Matériels et méthodes	47
2.1	Présentation du travail	48
2.2	Les sédiments étudiés	49
2.2.1	Sédiment frais du canal de la Scarpe	49
2.2.2	Sédiments mis en dépôt de Lallaing	52
2.2.3	Sédiments mis en dépôt de Courrières-les-Lens	53
2.3	Caractérisations et analyses sur phases liquides	55
2.3.1	Mesure du pH, du Eh, de la conductivité et de la température	55
2.3.2	Dosage des éléments totaux	56
2.3.3	Mesure du carbone organique et inorganique dissous	56
2.3.4	Dosage des anions	56
2.4	Caractérisation de la phase solide	57
2.4.1	Mesure du pH de l'eau porale	57
2.4.2	Mesure de la capacité d'échange cationique	57
2.4.2.1	Granulométrie	57
2.4.3	Mise en solution pour dosage des éléments totaux	58
2.4.4	Détermination des phases cristallisées	58
2.4.5	Essais de lixiviation, essais de désorption cinétique	58
2.4.6	Extractions chimiques sélectives	59
2.4.6.1	Fraction échangeable	59
2.4.6.2	Fraction acido-soluble	59
2.4.6.3	Fraction oxydes de fer	60
2.4.6.4	Fraction matière organique	60
3	Choix méthodologiques - Expériences préliminaires	61
3.1	Materials and Methods	67
3.1.1	Sampling	67
3.1.2	Pre-treatment, drying methods	67

3.1.3	Sediment characterization	68
3.1.4	Selective dissolutions	69
3.1.5	Statistical analyses	70
3.2	Results	70
3.2.1	Sediments characteristics	70
3.2.2	Sediments speciation	71
3.2.3	Speciation as a function of drying method in the fresh versus drained sediment	73
3.2.3.1	Exchangeable fraction	73
3.2.3.2	CBD dissolution	73
3.2.3.3	Organic matter fraction	75
3.2.4	Speciation as a function of drying method in samples in intermediate redox state : aged sediment on liner	76
3.3	Discussion	78
3.3.1	Impact of drying on metal speciation in sediments and mechanism hypotheses	78
3.3.2	Impact on the characterization of ageing processes in dredged sedi- ments	79
3.4	Conclusion	80
4	Influence des conditions de dépôt	81
4.1	Protocole	82
4.1.1	Prélèvement et préparation des échantillons	82
4.1.2	Caractérisation des sédiments	83
4.1.3	Extractions chimiques sélectives	83
4.2	Résultats	83
4.2.1	Caractéristiques des sédiments	83
4.2.2	Résultats des extractions chimiques sélectives	85
4.3	Discussion	87
4.4	Conclusion	88
5	Simulation du vieillissement en laboratoire	91
5.1	Protocole	92
5.1.1	Dispositif expérimental	93
5.1.2	Paramétrage des cycles	94
5.1.3	Paramètres déterminés lors de la mise en place	95
5.1.4	Contrôle de la teneur en eau dans les dispositifs de vieillissement	95
5.1.5	Caractérisation et analyses	97
5.2	Prélèvement et préparation des échantillons	99

5.2.1	Sédiment frais	99
5.2.2	Sédiment mis en dépôt	100
5.2.3	Caractéristiques des sédiments	100
5.3	Résultats des essais de simulation du vieillissement	102
5.3.1	Résultats obtenus sur les sédiments frais du canal de la Scarpe . . .	102
5.3.1.1	Résultats obtenus sur les eaux de saturation	102
5.3.1.2	Résultats des essais de lixiviation	109
5.3.1.3	Résultats des extractions chimiques sélectives	115
5.3.2	Synthèse des résultats obtenus sur le sédiment frais	124
5.3.3	Résultats obtenus sur les sédiments de Courrières-les-Lens	129
5.3.3.1	Résultats obtenus sur les eaux de saturation	129
5.3.3.2	Résultats des essais de lixiviation	137
5.3.3.3	Résultats des extractions chimiques sélectives	145
5.3.3.4	Discussion	157
6	Changement d'échelle	163
6.1	Protocole de la colonne	164
6.1.1	Mise en place de la colonne	164
6.1.2	Prélèvement des sédiments et remplissage de la colonne	165
6.1.3	Cycles appliqués, prélèvements et acquisitions de données	165
6.2	Résultats	166
6.3	Discussion	171
7	Conclusions Générales	174

Table des figures

1	Scénarios d'évolution d'un sédiment de curage mis en dépôt.	3
1.1	Représentation des différents mécanismes de fixation des ions à l'interface solide :solution (Charlet and Manceau, 1993). Adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a); perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b); diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution isomorphique (c); diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d); adsorption sur un front de croissance minéral (e,e'); formation de polymères de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f). L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7) Complexation organo-minérale.	11
1.2	Variabilité des concentrations en Zn dans plusieurs canaux du bassin versant de l'Escaut (Nord-Pas de Calais. D'après Alary and Lemièrre (2010)). .	15
1.3	Evolution du pourcentage d'O ₂ dans une carotte de sédiments. (Zebracki, 2008)	16
1.4	Principaux processus bio-géochimiques intervenant dans un système eau-sédiment. D'après (Salomons and Stigliani, 1995)	17
1.5	Structure de la Chalcophanite. D'après (Manceau et al., 2002a)	20
1.6	Evolution du site de dépôt expérimental de Lallaing depuis sa mise en place en 1997 (à gauche) jusqu'en 2008 (à droite).	27
1.7	Mécanisme d'adsorption du Zn sur l'hectorite (Schlegel et al., 2001).	30
2.1	Localisation du canal de la Scarpe (Adapté d'après l'Observatoire régional du transport fluvial, 2009)	50
2.2	Schéma représentatif des parcelles expérimentales mises en place à Lallaing (Isaure, 2001)	52
2.3	Parcelles du site de dépôt expérimental de Lallaing	53
2.4	Localisation du site TD76	55

3.1	Pre-treatment protocol for sediments at the laboratory.	68
3.2	« Exchangeable » fraction after air drying	72
3.3	« CBD » and « Pyrophosphate » fractions after air drying	72
3.4	Impact of pretreatment on « exchangeable » fraction.	73
3.5	Impact of pretreatment on « CBD » fraction.	74
3.6	Impact of pretreatment on the pyrophosphate fraction.	76
3.7	Impact of air-drying on metal fractionation for the fresh, drained and liner sediments.	77
4.1	Pourcentages d'éléments extraits dans les fractions « échangeable », « oxydes de fer » et « matière organique » sur le sédiment frais de la Scarpe et les sédiments du site de dépôt de Lallaing.	86
5.1	Schéma représentatif du dispositif expérimental	93
5.2	Schéma représentatif des différentes étapes du protocole de vieillissement en laboratoire	96
5.3	Organigramme présentant les analyses réalisées lors des différentes étapes du protocole de vieillissement	98
5.4	Prélèvement du sédiment frais	99
5.5	Evolution du pH, de la conductivité, du potentiel d'oxydo-réduction et des concentrations en anions dans les eaux de saturation du sédiment frais. . .	103
5.6	Evolution de la conductivité des eaux de saturation du sédiment frais et de la conductivité calculée des sulfates en solution.	105
5.7	Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les eaux de saturation du sédiment frais.	106
5.8	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les eaux de satu- ration du sédiment frais.	108
5.9	Localisation des eaux de saturation sur le diagramme pH-pe du système Fe-CO ₂ -H ₂ O. C _T = 10 ⁻³ . Fe(II) et Fe(III) = 10 ⁻⁵ (25 °C). D'après Stumm and Morgan (1996).	109
5.10	Evolution du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de la conductivité et des concentrations en anions dans les lixiviats du sédiment frais.	110
5.11	Evolution de la conductivité des lixiviats du sédiment frais et de la conduc- tivité calculée des sulfates en solution.	111
5.12	Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les lixiviats du sédiment frais	112
5.13	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les lixiviats du sédiment frais	114

5.14	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ du sédiment frais.	116
5.15	Evolution des concentrations en métaux dans les extraits à l'acétate d'ammonium du sédiment frais	118
5.16	Localisation des eaux de saturation du sédiment frais sur le diagramme pe-pH du système $\text{Mn}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. $C_T = 10^3\text{M}$ et $\text{Mn}_T = 10^{-5}\text{M}$. D'après Stumm and Morgan (1996).	119
5.17	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment frais.	121
5.18	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au CBD du sédiment frais.	123
5.19	Schéma comparatif de l'évolution des concentrations en Zn en phase aqueuse en conditions de terrain et en laboratoire.	125
5.20	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les différentes fractions du sédiment frais.	126
5.21	Pourcentages de Cd, Cu et Zn rencontrés dans la fraction « matière organique » des sédiments frais de la Scarpe, dans les mêmes sédiments mis en dépôt depuis 11 ans et ayant subi les cycles d'humidification-séchage. . . .	127
5.22	Evolution du pH, du Eh, de la conductivité, des concentrations en NO_3^- et SO_4^{2-} des eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens et comparaison entre la conductivité totale et celle induite par les sulfates.	131
5.23	Evolution de la conductivité des eaux de saturation du sédiment de Courrières-Lens et de la conductivité calculée des sulfates en solution	131
5.24	Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens.	132
5.25	Evolution des concentrations en Fe, Mn, P, Al, Ca et Mg dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens	134
5.26	Evolution des concentrations en Cd, Cu, Zn, Pb et As dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens.	135
5.27	Localisation des eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens sur le diagramme pH-pe du système $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. $C_T = 10^{-3}$. $\text{Fe}(\text{II})$ et $\text{Fe}(\text{III}) = 10^{-5}$ (25 °C). D'après Stumm and Morgan (1996).	137
5.28	Evolution du pH, des concentrations en NO_3^- , SO_4^{2-} et de la conductivité des lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens.	138
5.29	Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens	141
5.30	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens	141

5.31	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens	142
5.32	Localisation des lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens sur le diagramme pH-pe du système Fe-CO ₂ -H ₂ O. C _T = 10 ⁻³ . Fe(II) et Fe(III)= 10 ⁻⁵ (25 °C). D'après Stumm and Morgan (1996).	144
5.33	Evolution des concentrations en P, Fe, As et Al dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens.	145
5.34	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au Ca(NO ₃) ₂ du sédiment de Courrières-les-Lens	147
5.35	Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits à l'acétate d'ammonium du sédiment de Courrières-les-Lens.	149
5.36	Evolution des concentrations en Ca, Mg et P dans les extraits à l'acétate d'ammonium du sédiment de Courrières-Les-Lens.	150
5.37	Evolution des concentrations en Cd, Cu, Zn et As dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment de Courrières-les-Lens	151
5.38	Evolution des concentrations en Pb, Al, Fe, Mn, Ca et Mg dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment de Courrières-les-Lens.	153
5.39	Evolution des concentrations en Fe, Mn, As et Ca dans les extraits au CBD du sédiment de courrières-les-Lens	155
5.40	Evolution des concentrations en Cd, Cu, Zn et Pb dans les extraits au CBD du sédiment de Courrières-les-Lens.	156
5.41	Comparaison des pourcentages de Cd associés à la fraction « matière organique » dans le sédiment frais vieilli au laboratoire (3 cycles) et dans le sédiment initial de Courrières-les-Lens.	158
5.42	Comparaison des pourcentages de Cd associés à la fraction « matière organique » dans le sédiment de Courrières-les-Lens à l'état initial et après 10 cycles d'humidification-séchage et dans le sédiment déposé sur le site expérimental de Lallaing en conditions drainante.	159
5.43	Evolution des concentrations en Cd dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment de Courrières-les-Lens.	159
6.1	Compactage du sédiment au cours du remplissage de la colonne et colonne équipée.	166
6.2	Evolution du pH, de la conductivité et du Eh dans les eaux de percolation et les eaux de porosité de la colonne.	169
6.3	Evolution des concentrations en Ca, Mg, Cd, Zn, Fe et As dans les eaux de percolation et les eaux de porosité de la colonne.	170
6.4	Evolutions comparées des concentrations en As et Fe, du pH et de la conductivité dans les eaux des échantillons homogénéisés et celles de la colonne. .	172

7.1	Evolution du Zn et du Cd dans les eaux du drainage obtenus à l'aide des protocoles de simulation du vieillissement (Teneurs en Zn et Cd du sédiment concerné de l'ordre de 6 000 et 150 mg.kg ⁻¹ , respectivement)	179
-----	---	-----

Liste des tableaux

1.1	Teneurs naturelles en métaux et métalloïdes dans les sols : les records de France (homologués). Adapté d'après Baize (2010)	8
1.2	Teneurs (mg.kg^{-1}) en métaux rencontrés dans des sédiments fluviaux provenant de deux rivières en France et en Belgique.	9
1.3	Différents types d'oxyhydroxydes de fer rencontrés dans les sols et les formations superficielles. D'après Pédro (2007)	18
1.4	Principales réactions d'oxydation responsables des diminutions de pH dans les systèmes aquatiques. D'après Calmano et al. (1993)	25
2.1	Teneurs totales en éléments métaux et métalloïdes dans les MES rejetées dans une portion de la Scarpe inférieure (mg.kg^{-1}). D'après Zebracki (2008)	50
2.2	Teneurs totales en Cd et Zn rencontrés dans une portion du Canal de la Scarpe. D'après Alary and Demougeot-Renard (2009)	51
2.3	Teneurs pseudo-totales \pm écart type (mg.kg^{-1} MS, 5 prélèvements composites) en métaux et majeurs dans les sédiments du CRT de Saint-Ghislain et de Flers-en-Escrebieux	55
3.1	Summary of selective dissolution procedures	69
3.2	Sediments characteristics	70
3.3	Sediments granulometry	70
3.4	Variations induced for CBD extraction by the drying method in reference to sample analyzed in field condition. NC : not calculable as the element is $<$ LD in the extract of the field condition samples. NS : no significant difference between extracts. Empty cell : $<$ LD in all extracts whatever the drying method.	74

3.5	Variations induced for the pyrophosphate extraction by the drying method in reference to sample analyzed in field condition. NC : not calculable as the element is <LD in the extract of the field condition samples. NS : no significant difference between extracts. Empty cell : <LD in all extracts whatever the drying method.	76
4.1	Teneurs pseudo-totales \pm écart – type (mg.kg^{-1} de matière sèche, 3 réplias) et caractéristiques physico-chimiques des trois sédiment étudiés	84
4.2	Répartitions granulométriques des trois sédiments étudiés	84
5.1	Teneurs pseudo totales \pm écart – type (mg.kg^{-1} de matière sèche, 3 réplias)	101
5.2	Caractéristiques générales des sédiments	101
5.3	Evolution des indices de saturation du gypse dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens calculés avec PHREEQC.	132
5.4	Evolution des indices de saturation de l’aragonite, de la calcite et de la dolomite dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens obtenus avec PHREEQC.	144
6.1	Concentrations minimales et maximales (mg.L^{-1}) obtenues sur les eaux de percolation et les eaux de la porosité de la colonne et sur les eaux de saturation et les lixiviats des essais sur échantillons non structurés. ND = Non Déterminé.	171

Introduction

Le Nord de la France et la Wallonie sont des régions aux réseaux fluviaux denses. 10 % du réseau national Français est concentré dans la région Nord Pas de Calais avec 680 km de voies navigables dont 576 km utiles au commerce (VNF, 2008). En Wallonie, le Ministère de l'Équipement et du Transport gère 460 km de voies navigables. Ces régions présentent, de par leur situation géographique, une activité de transport fluvial stratégique, au carrefour de l'Europe du Sud Ouest et du Nord. Au regard des enjeux d'un transport durable multimodal, il est primordial d'entretenir régulièrement les cours d'eau afin de maintenir un tirant d'eau suffisant et de permettre le passage de grands gabarits.

L'érosion des berges et les apports multiples de matières en suspension liés aux fortes urbanisation et industrialisation de ces régions, sont à l'origine de l'envasement des canaux. Les phénomènes de sédimentation sont encore accrus du fait des faibles reliefs. Les volumes de sédiments à extraire pour maintenir la navigabilité sont donc conséquents. En effet, dans le Nord-Pas de Calais, les volumes de sédiments et de matériaux de recalibrage à extraire durant les 15 prochaines années ont été estimés à 6.3 millions de m³ (VNF, 2005). En Wallonie, un passif de 2.05 millions de m³ de sédiments à draguer se sont accumulés auxquels s'ajoutent 600 000 m³ à draguer chaque année.

A cette problématique de volumes conséquents s'ajoute la faible qualité environnementale des sédiments à extraire. En effet, la multiplication des apports anthropiques des cours d'eau dans ces régions entraîne une accumulation de contaminants organiques et inorganiques dans les sédiments. Dans le Nord de la France, les gestionnaires des voies navigables estiment que 55 % du volume total de matériaux à extraire présentent une contamination nécessitant une prise en charge spécifique. En Wallonie, se sont 2/3 des sédiments à curer qui sont potentiellement contaminés (boues de type B selon la réglementation Wallonne). Se pose alors la problématique de gestion de ces matériaux. En effet, une fois sortis d'eau, les sédiments ont un statut de déchets d'un point de vue réglementaire. En France, 4 grandes filières de gestion sont alors envisageables en fonction de leurs caractéristiques : la remise en suspension, la valorisation, la mise en dépôt et la mise en décharge. Pour les

sédiments fortement contaminés tels que ceux présents en région Nord-Pas de Calais, la mise en dépôt à terre a été depuis des décennies et reste actuellement la principale voie de gestion (VNF, 2008). En conséquence, il existe un passif important de sites de dépôts anciens : on recense 180 sites de dépôts de plusieurs mètres d'épaisseur et d'une surface de quelques centaines de m² à plusieurs hectares. Ils présentent des teneurs en contaminants variables et connaissent des utilisations multiples comme des activités agricoles, terrains de loisirs, espaces naturels, sites potentiels d'accueil de nouveaux sédiments de dragage... (VNF, 2008). Ils font l'objet depuis plusieurs années d'un recensement et d'une caractérisation environnementale précise. En Belgique, les sédiments curés sont regroupés dans des centres de regroupement technique au sein desquels les sédiments sont mis en dépôt dans l'attente de traitement et / ou valorisation. Ces centres ont pour principal objectif la perte en eau des sédiments.

Les gestionnaires des voies d'eau français et wallons se sont dotés ces dix dernières années, d'outils méthodologiques pour la gestion des sédiments tels que des guides de dragage, la définition de seuils d'aide à la décision, des schémas directeurs des terrains de dépôts. Cependant, au regard de la nature et du volume des sédiments de nos régions auxquels s'ajoute une sensibilité du public vis-à-vis des espaces de vie dégradés, le développement d'outils adaptés s'impose. Afin d'apporter des éléments de réponses spécifiques aux gestionnaires des voies d'eau mais aussi de tenter d'harmoniser les pratiques par delà les frontières, le GIS3SP a mis en place le projet Interreg France-Wallonie GEDSET (Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers). L'objectif de ce projet est de fournir un outil d'aide à la décision aux gestionnaires de voies d'eau leur permettant de définir les options envisageables de gestion depuis l'opération de curage jusqu'au devenir des sédiments. Une fois conçu, l'outil est alimenté en données, d'une part grâce aux données bibliographiques et retours d'expériences des opérateurs de la gestion des sédiments, et d'autre part, grâce à l'acquisition de connaissances nouvelles. La thèse vient s'inscrire dans ce volet du projet et plus particulièrement au sein de l'action visant à caractériser le potentiel de transfert de polluants inorganiques depuis les sédiments mis en dépôt vers les autres compartiments de l'environnement.

En effet, l'extraction puis la mise à terre des sédiments provoquent une modification radicale des conditions bio-physico-chimiques de la matrice sédimentaire (augmentation du potentiel d'oxydo-réduction, acidification, reprise d'une activité microbiologique aérobie...). La Figure 1 présente les différents étapes et scénarios d'évolution d'une matrice sédimentaire qui peuvent être proposés au vu de la littérature. Une première phase de mobilisation des métaux (Figure 1 - phase 1) a lieu lors de la mise à terre de sédiments de curage contaminés. Le mécanisme prépondérant responsable de cette mobilisation est l'oxydation des sulfures présents dans les sédiments de fond de cours d'eau (Cappuyns,

2004; Calmano et al., 1993; Isaure, 2001; Caille et al., 2003). Si le mécanisme majeur est connu, la durée et l'amplitude de cette phase est, par contre, difficile à déterminer. Après cette phase d'oxydation drastique, les mécanismes majeurs responsables de la mobilité des métaux et métalloïdes sont mal connus. Plusieurs éléments de réponses ont été avancés dans la littérature. Le régime hydrique ainsi que les variations climatiques sont des paramètres clés dans l'évolution de la contamination (Du Laing et al., 2007; Piou et al., 2009) responsables des fluctuations de la mobilité des métaux et métalloïdes au cours du temps. Cependant, il reste à définir, si, en parallèle de ces fluctuations, le potentiel croît, décroît ou stagne au cours du temps (Figure 1), mais aussi, quels paramètres clés sont responsables de l'évolution de la contamination, informations utiles aux gestionnaires pour caractériser les sédiments en vue d'obtenir des éléments de réponse quant à leur devenir sur le long terme.

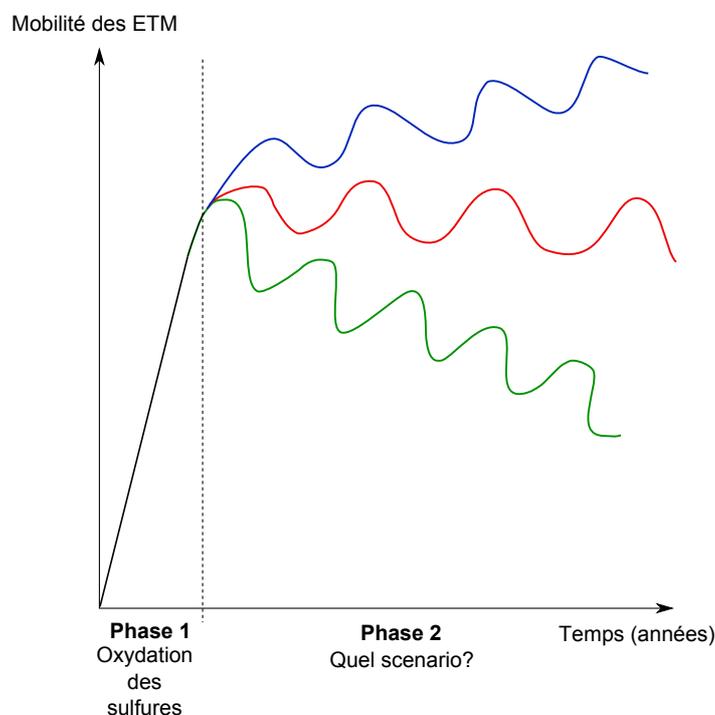


FIGURE 1 – Scénarios d'évolution d'un sédiment de curage mis en dépôt.

L'objectif de la thèse est donc d'évaluer l'évolution du potentiel mobilisable de métaux au cours du vieillissement et d'identifier les paramètres qui sont responsables de cette évolution.

Pour cela, des protocoles de simulation du vieillissement seront appliqués à différentes matrices sédimentaires afin de visualiser leurs effets sur l'évolution de la spéciation des métaux au sein de ces matrices. Ceci, sera réalisé en maîtrisant leur taux d'humidité, dont les variations sont représentatives des variations climatiques que subit le dépôt au

cours de son vieillissement (responsables de changements du potentiel redox, pH, activité microbienne, température...). La simulation du vieillissement sera réalisée sur des matériaux homogènes soumis à différents cycles d'humidification et de séchage représentatifs de conditions naturelles. Bien que non représentatif de la structure spatiale du sédiment, le travail sur des matériaux homogènes a été choisi afin de rendre l'expérience reproductible et dans le souci de maîtriser au maximum les conditions imposées. Cette approche va permettre de visualiser les relations existant entre eau porale et phase solide, et notamment les mécanismes mis en jeu dans la rétention des métaux et des métalloïdes ainsi que leur dépendance vis-à-vis des conditions physico-chimiques du milieu, variables dans un milieu insaturé. L'étude de la spéciation des métaux en phase liquide et solide ainsi que des paramètres à l'équilibre, permettront de caractériser la stabilité des polluants et d'évaluer le potentiel mobilisable en fonction des conditions environnementales (Eh, pH...) ici contrôlées.

Cependant, les aspects géochimiques ne sont qu'une composante à prendre en compte lors de l'étude du transfert d'une substance donnée au travers de la colonne de sol. Les paramètres hydrodynamiques vont en effet conditionner les écoulements et le transport des contaminants vers les matériaux sous-jacents. Ils vont également être à l'origine des temps de contact entre solution du sol et phase solide, paramètres majeurs dans les processus géochimiques cinétiquement contrôlés. Pour cela, en complément de l'approche sur échantillons homogènes, une simulation du vieillissement sur des échantillons structurés, c'est-à-dire sur une colonne de sédiments, sera mise en place. Ceci, afin de visualiser les effets cinétiques et de structure sur la mobilité des contaminants inorganiques.

Ce manuscrit est composé de 6 chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur le comportement des métaux et métalloïdes dans les sédiments : leur origine, les associations connues dans les sédiments frais et mis en dépôt. Dans ce chapitre, nous aborderons également les méthodes qui existent pour simuler au laboratoire le vieillissement de matrices sédimentaires ainsi que les techniques permettant de caractériser l'état de la contamination.

Le second chapitre concerne les matériels et méthodes utilisés tout au long de ce travail. Nous présenterons les différents sédiments étudiés et les raisons de ces choix ainsi que les outils de caractérisation et d'analyses utilisés tout au long du travail de thèse. Par contre, les protocoles spécifiques sont consignés dans les différents chapitres.

Le troisième chapitre est une étude préliminaire visant à définir la manière dont doivent être préparés les échantillons de sédiments avant analyse pour éviter de modifier la spé-

ciation des métaux qu'ils contiennent. Cette partie est présentée sous forme d'article.

Le quatrième chapitre est le point central de la thèse et porte sur la simulation en laboratoire du vieillissement de matrices sédimentaires. La première partie du chapitre présente les résultats obtenus sur un sédiment fraîchement curé, utilisé pour valider le protocole de simulation du vieillissement mis en place, la seconde sur un sédiment mis en dépôt depuis plus de 10 ans.

Enfin, le dernier chapitre traite des effets d'échelle. Il concerne les résultats obtenus en appliquant des cycles d'humidification-séchage sur une colonne de sédiments reconstituée, essais mis en place afin de s'approcher de conditions de terrain.

Une conclusion générale complète ce manuscrit.

Revue bibliographique

1.1	Origine des métaux	8
1.2	Mécanismes de fixation des métaux dans les sols et les sédiments	9
1.3	Les sédiments fluviaux en place	14
1.4	Sortie d'eau et mise en dépôt	24
1.5	Evolution du dépôt sédimentaire	27
1.6	Méthode de simulation du vieillissement de la matrice sédimentaire	32
1.7	Méthodes d'étude de l'évolution des contaminants	34
1.8	Conclusions de la revue bibliographique	44

1.1 Origine des métaux

1.1.1 Origine naturelle

Les éléments traces métalliques sont naturellement présents dans la croûte terrestre en n'excédant pas chacun 0.1 % de la composition totale de celle-ci (Alloway, 1995). Ces éléments se retrouvent dans les sols suite à l'altération de la roche mère par processus pédologiques (Baize, 1997). Certains, tels que le Fe, le Cu ou le Zn, sont des oligo-éléments, nécessaires aux êtres vivants mais peuvent devenir toxiques pour certains organismes lorsqu'ils sont présents en fortes concentrations et selon leur forme chimique. D'autres, tels que le Pb ou le Cd, n'ont pas de nécessité démontrée pour les êtres vivants (Chiffolleau et al., 2001).

Les concentrations en éléments traces métalliques peuvent varier fortement selon les localisations. Certaines régions présentent des enrichissements en certains éléments traces métalliques, pouvant constituer des gisements potentiellement exploitables par l'homme. Le tableau 1.1 présente les concentrations naturelles les plus élevées rencontrées dans les sols en France. Ces concentrations naturellement présentes dans les sols constituent le fond pédo-géochimique et résultent uniquement de l'évolution géologique et pédologique (Baize, 2010).

Elément	Teneur (mg.kg ⁻¹)	Contexte pédo-géologique
As	284	Gneiss
Cd	46.3	Argile liasique minéralisée
Cu	160	Altérite d'amphibolite
Pb	10 180	Calcaire sinémurien minéralisé
Zn	11 426	Argile liasique minéralisée

TABLE 1.1 – Teneurs naturelles en métaux et métalloïdes dans les sols : les records de France (homologués). Adapté d'après Baize (2010)

1.1.2 Origine anthropique

Les métaux sont utilisés par l'homme depuis l'Antiquité. Utiles pour sa survie, ils sont également utilisés pour son confort.

Le Zn est ainsi largement utilisé pour sa protection contre la corrosion dans de nombreux domaines allant de l'industrie automobile à la construction mais aussi en tant qu'oligo-élément en agriculture. Le Pb, principalement utilisé aujourd'hui dans les batteries, a vu son usage proscrit dans certains domaines du fait de sa toxicité pour le système nerveux de l'homme. Le Cd principalement utilisé pour ses propriétés anticorrosion est aujourd'hui

1.2 Mécanismes de fixation des métaux dans les sols et les sédiments

également utilisé dans la fabrication de certaines batteries et dans le domaine nucléaire. L'arsenic a été utilisé par le passé dans la composition de certains pesticides et est aujourd'hui utilisé dans la fabrication de cellules photovoltaïques.

Les exemples sont nombreux et pour toutes ces utilisations, l'homme extrait et transforme les minerais contenant métaux. Ces derniers sont alors plus ou moins mobilisés et peuvent se retrouver dans l'environnement. Les utilisations variées multiplient le nombre de sources de contamination. L'industrie métallurgique, grande productrice de déchets tels que les scories, qui étaient stockés sur site sans précautions particulières, a entraîné la contamination directe des sites d'exploitation. S'ajoute à cela la dispersion atmosphérique de poussières riches en métaux depuis les cheminées de hauts fourneaux et suite à l'érosion éolienne ayant lieu dans les sites d'entreposage. Par exemple, en 2008, dans la région Nord-Pas de Calais, 10.9 t de Pb ont été rejetées dans l'atmosphère par les installations industrielles ayant déclaré leurs rejets (DREAL, 2009). L'épandage des boues de traitement des eaux usées sur des terres agricoles a également entraîné des contaminations diffuses des sols.

Les sédiments, produits de l'érosion des sols, sont le lieu d'accumulation de ces contaminants suite au drainage des sols mais également par apports atmosphériques ou encore par rejets directs dans les eaux fluviales. Dans les zones urbaines, les sédiments fluviaux peuvent alors être fortement contaminés en éléments traces métalliques. Dans le Nord de la France et en Belgique, régions aux passés industriels lourds, les concentrations en éléments traces métalliques rencontrées dans les sédiments fluviaux peuvent alors être relativement élevées (tableau 1.2).

Elément	Teneurs	Localisation	Référence
Cd	643	Scarpe (France, Nord)	Alary and Demougeot-Renard (2009)
Zn	9847	Scarpe (France, Nord)	Alary and Demougeot-Renard (2009)
Cu	510	Leie River (Belgique)	Vandecasteele et al. (2004)
Pb	1100	Leie River (Belgique)	Vandecasteele et al. (2004)

TABLE 1.2 – Teneurs (mg.kg^{-1}) en métaux rencontrées dans des sédiments fluviaux provenant de deux rivières en France et en Belgique.

1.2 Mécanismes de fixation des métaux dans les sols et les sédiments

La fixation des éléments traces métalliques par les composés d'un sol ou d'un sédiment peut se faire selon différents processus géochimiques (adsorption, complexation, précipi-

tation...) responsables des transferts de ces éléments entre l'eau porale et la phase solide. Les métaux se fixent alors, en partie, via des sites réactifs de surface, c'est-à-dire des entités chimiques susceptibles de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, molécules neutres).

1.2.1 Les sites de fixation de surface

Les sites de fixation peuvent être de deux types : les charges de type permanentes (σ_0) et les charges de type variables (σ_H) exprimées en mole de charge par kg de sol. La somme de ces deux grandeurs correspond à la charge spécifique intrinsèque du sol qui participe à la charge totale nette des particules du sol (σ_P), valeur pouvant être neutre, positive ou négative selon les conditions chimiques du milieu.

1.2.1.1 Charges de type permanentes

Une charge de type permanente est conditionnée par la structure et est généralement liée à des lacunes ou à des substitutions isomorphiques d'un ion de valence différente dans le réseau cristallin des particules constituant les sols. La substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les sites tétraédriques du réseau silicaté, par exemple, induit une charge négative indépendante du pH et de la force ionique de la solution. Ce type de charge est important dans les oxydes de manganèse et les minéraux argileux 2 :1 (illites, smectites, vermiculites). Le déficit de charge est compensé par des cations hydratés ou non, retenus à proximité des plans de base des feuillets argileux. Ce type de charge dépend uniquement de la composition minéralogique et de la structure du minéral.

1.2.1.2 Charges de type variables

Ce type de charges provient de la rupture du réseau cristallin à la surface du minéral. Les charges résultent de la protonation et de la déprotonation des groupes de surfaces des minéraux : groupes hydroxyles pour les oxydes ou en bordure des feuillets des argiles, ou groupes carboxyles ou phénoliques sur les molécules organiques. La charge de surface varie avec le pH, donnant lieu à des réactions acido-basiques. L'interface solide-solution se comporte alors comme un acide faible. En présence d'ions métalliques, les sites de surfaces peuvent jouer le rôle de ligands et la complexation de l'ion métallique est favorisée par une augmentation du pH de la solution.

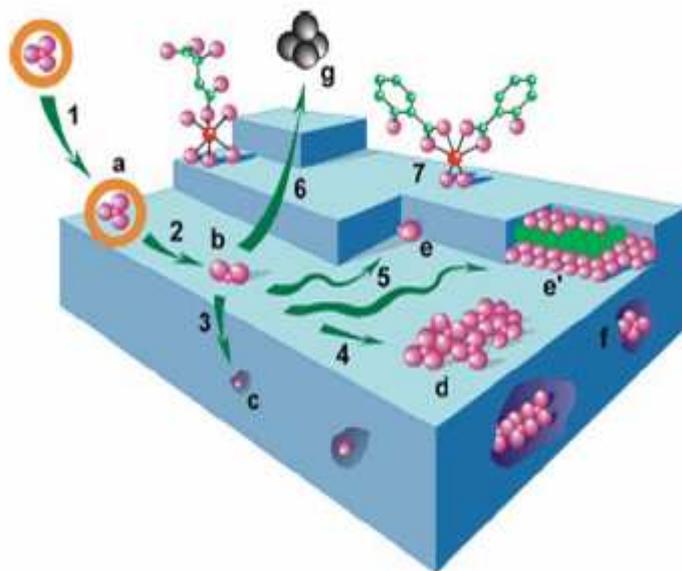


FIGURE 1.1 – Représentation des différents mécanismes de fixation des ions à l'interface solide :solution (Charlet and Manceau, 1993). Adsorption (1) sous forme de complexe de sphère externe (a) ; perte de la sphère d'hydratation (2) et formation d'un complexe de sphère interne (b) ; diffusion dans le réseau cristallin (3) et substitution isomorphique (c) ; diffusion latérale rapide (4,5) et formation d'un polymère de surface (d) ; adsorption sur un front de croissance minéral (e,e') ; formation de polymères de surface et incorporation dans la matrice hôte après croissance cristalline (f). L'ion adsorbé peut éventuellement repasser en solution, suite par exemple à des réactions redox de surface ou d'un équilibre dynamique (g). (7) Complexation organo-minérale.

Il y a deux caractéristiques physico-chimiques importantes de la surface. Le point de charge nulle (PCN) qui correspond à un pH pour lequel la charge protonique nette de surface est nulle (pH_{pcn}), il est déterminé par un dosage acido-basique. Le point isoélectrique (IEP) qui correspond à un pH pour lequel le composé se trouve sous la forme d'ion mixte, sa charge est alors nulle (pH_{iep}), il est déterminé par électrophorèse (Sposito, 1989; Alloway, 1995; Calvet, 2003).

La nature complexe des sols et des sédiments rend la distinction des mécanismes mis en jeu dans la fixation des métaux difficile. Ces différents mécanismes sont l'échange d'ions, la complexation de surface, la précipitation de surface, la diffusion dans le réseau cristallin (Figure 1.1(Charlet and Manceau, 1993)). Le terme de sorption est généralement employé pour décrire l'ensemble des processus à l'interface liquide/solide conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface de part la présence du soluté ou de son environnement. Le terme d'*adsorption* désigne un processus réversible résultant de l'attraction d'une substance chimique par la surface d'une particule et sa rétention pour une durée dépendante de l'affinité entre ces deux dernières.

1.2.2 Adsorption

L'adsorption ou échange d'ions correspond à la formation d'un complexe de sphère externe. C'est à dire que les ions adsorbés gardent leur sphère d'hydratation, ils sont retenus via les charges de surface par des interactions électrostatiques. Ce type de complexe se définit par la présence d'au moins une molécule d'eau entre l'ion adsorbé et les groupes fonctionnels de surface. Les métaux retenus par ce type de liaisons sont considérés mobiles car facilement échangeables. Ce mécanisme est très fréquent dans les minéraux argileux de type smectites (montmorillonite, bedeillite, nontronite...), les sols ayant une teneur importante en minéraux argileux présentent donc une fraction de métaux facilement mobilisables plus importante (Manceau et al., 2002b). L'échange d'ions est réversible, contrôlé par diffusion stoechiométrique et dans la plupart des cas, il existe une sélectivité déterminée par la valence et le degré d'hydratation des ions. La théorie de la double couche (Gouy-Stern) prédit que l'affinité de la surface chargée est plus importante pour les ions fortement chargés et ayant un rayon d'hydratation faible (Alloway, 1995).

La faculté d'un sol ou d'un sédiment à retenir des cations par la formation de complexes de sphère externe dépend de sa capacité d'échange cationique (CEC). La CEC résulte du nombre de charges négatives présentes à la surface des particules. La teneur en matière organique augmente fortement la CEC d'un sol du fait de ses propriétés de surface. Cependant, la CEC de la matière organique est fortement influencée par les variations de pH du fait de ses charges variables alors que la CEC de la fraction argileuse, associée à des charges de type permanentes, est peu dépendante du pH.

1.2.3 Complexation

Les cations partagent une ou plusieurs liaisons avec un ou plusieurs oxygènes de l'adsorbant, il y a formation d'un complexe dit de sphère interne. Les liaisons chimiques sont spécifiques, c'est-à-dire qu'elles ne sont possibles qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée, et de haute affinité. La complexation est donc également désignée par le terme d'adsorption spécifique. Ce mécanisme provoque une sorption des métaux plus importante que celle attendue uniquement en fonction de la capacité d'échange cationique du sol. Les ions adsorbés par ce type de mécanisme sont moins mobiles que ceux adsorbés par échange d'ions. Il y a apparition d'un phénomène de complexation de surface lorsque le cation métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (OH^- , Cl^- , SO_4^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^-). L'adsorption spécifique est le principal mécanisme de fixation des métaux par de nombreux minéraux. Il a été mis en évidence, par exemple, que le Cu et le Zn forment des complexes de sphères externes avec la matière organique (Xia et al., 1997; Korshin et al., 1998).

1.2.4 Diffusion isomorphique

Lorsqu'un cation est adsorbé, il peut diffuser dans le réseau cristallin et combler les lacunes cationiques ou se substituer à un cation du minéral. Ce mécanisme dépend de la charge, du rayon ionique et de l'électronégativité de l'élément incorporé. Généralement, la différence entre les rayons ioniques des élément substituant et substitué ne doit pas dépasser 15 % environ et la différence de charge doit être inférieure à une unité (Alloway, 1995; Manceau et al., 2002b). La substitution isomorphique est une forme d'immobilisation très stable, puisque le cation métallique s'incorpore au réseau cristallin de la phase porteuse. Isaure (2001) et Panfili (2004) ont mis en évidence par EXAFS des phyllosilicates fortement substitués en Zn sur des sédiments de curage contaminés.

1.2.5 Précipitation et co-précipitation

Les phénomènes de précipitation peuvent se produire dans la solution du sol ou à la surface des particules solides.

La **précipitation homogène** est une polymérisation et une précipitation des espèces cationiques en solution sans lien structural avec le substrat. Elle a lieu lorsque la concentration des espèces ioniques est supérieure au produit de solubilité de la phase solide.

Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes, ceci en fonction des conditions physico-chimiques (pH, Eh, température). Alloway (1995) donne pour exemples :

- La solubilité du cadmium est principalement contrôlée par l'otavite (CdCO_3) dans les sols à pH élevé, alors que sous des conditions réductrices, c'est le CdS qui diminue la solubilité du Cd.
- La solubilité du Pb est principalement contrôlée par les phosphates, insolubles pour une large gamme de pH.
- La solubilité du Mn est principalement contrôlée par la pyrolusite (MnO_2) en milieu bien oxydé et par la manganite (MnOOH) dans des conditions fortement réductrices.
- Généralement, les formes sorbées du Zn sont plus stables que les formes minérales. Cependant, la franklinite (ZnFe_2O_4) peut contrôler la solubilité du Zn mais est dépendante de la concentration en Fe^{II} .

La **précipitation hétérogène** ou précipitation de surface, consiste en une polymérisation des cations sur la surface du substrat. La surface du minéral réduit l'énergie nécessaire à la formation du nouveau cristal depuis la solution en fournissant une surface pour cette nucléation. Des composés peuvent donc se former à la surface des minéraux en condition de sous-saturation dans la solution.

La **co-précipitation** est définie comme étant la précipitation simultanée de plusieurs phases quel que soit le mécanisme d'interaction. Elle est assimilable à la précipitation de surface, elle peut avoir lieu alors qu'il n'y a pas saturation des sites de surfaces. A titre d'exemples, les oxydes de fer peuvent co-précipiter avec Mn, Ni, Cu et Zn, les oxydes de manganèse avec Fe, Ni, Zn, Pb, les carbonates de calcium avec Mn, Fe, Cd et les argiles avec Ni, Zn, Cu, Pb, Mn, Fe (Sposito, 1989; Alloway, 1995).

Les différents mécanismes de fixation provoquent une immobilisation des métaux qui peut être réversible ou non. Dans le cas d'une adsorption, cette réversibilité est cinétiquement contrôlée. La cinétique de désorption est plus lente que celle de l'adsorption, ce qui provoque une irréversibilité apparente (effet retard) traduite par le phénomène d'hystérésis. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les temps de contact entre le sorbat et le sorbant sont long et provoquent une rétention plus intense (complexation de surface). Il peut, par exemple, y avoir la transformation d'un complexe de sphère externe en complexe de sphère interne par migration latérale sur les argiles (Schlegel et al., 2001). Lorsqu'il y a précipitation, l'atténuation peut être significative à long terme si les conditions géochimiques ne changent pas (Burnol et al., 2004).

1.3 Les sédiments fluviaux en place

Les sédiments qui se déposent au fond des cours d'eau naturels et artificiels proviennent en grande partie de l'érosion des bassins versants. Ils contiennent également des matières organiques issues de la dégradation des végétaux et des animaux ainsi que des composés provenant de rejets anthropiques (déchets industriels, produits chimiques...). L'érosion des sols a fortement augmenté au cours du 20^{ème} siècle du fait de l'urbanisation, des pratiques culturales ou encore des politiques d'aménagement. Cette érosion a entraîné une forte augmentation des quantités de matières en suspension entrant dans le système aquatique. En 2007, la quantité de matières en suspension (MES) issue de l'érosion de l'ensemble des bassins versants du Nord-Pas de Calais a été estimée à 143 000 tonnes (VNF, 2008).

Dans les zones urbanisées, les rejets anthropiques peuvent être à l'origine d'un apport conséquent de MES plus ou moins chargées en métaux et métalloïdes. Les sources anthropiques sont par exemples : les rejets d'eau usées, les rejets industriels, les eaux de ruissellement, les MES provenant de rejets atmosphériques... Dans le canal de la Scarpe, Zebracki (2008) a identifié plusieurs rejets anthropiques dont l'eau de ruissellement du réseau routier qui présente des MES dont les concentrations en Zn, Cd, Pb et Cu sont respectivement de 3 389, 37, 2 009 et 1 129 mg.kg⁻¹. Les différentes sources qui peuvent exister, peuvent engendrer une forte hétérogénéité de la contamination au sein d'un même bassin

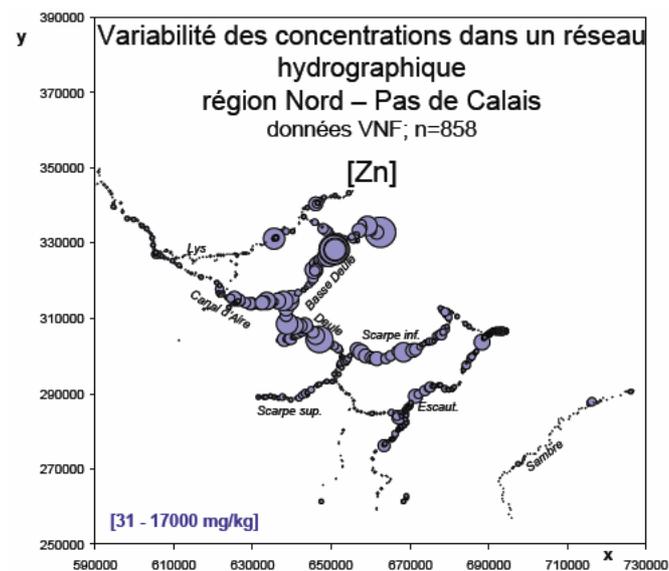


FIGURE 1.2 – Variabilité des concentrations en Zn dans plusieurs canaux du bassin versant de l’Escaut (Nord-Pas de Calais. D’après Alary and Lemièrre (2010)).

versant. Alary and Lemièrre (2010) constatent ainsi, dans plusieurs canaux du bassin de l’Escaut (Nord-Pas de Calais), des concentrations en Zn s’étalant de 31 à 17 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figure 1.2).

1.3.1 Conditions physico-chimiques

Au fond des cours d’eau, les sédiments constituent un milieu réducteur en contact avec la colonne d’eau, milieu oxydant. La transition entre ces deux compartiments se fait de façon progressive. La figure 1.3 présente l’évolution du pourcentage d’ O_2 le long d’une carotte de sédiment mesurée à l’aide d’une microélectrode en conditions oxygènes. L’interface eau-sédiment se situe à environ 3 000 μm . Nous pouvons constater que le pourcentage d’oxygène dissous diminue progressivement à partir de la surface du sédiment pour devenir nul à approximativement 5 000 μm de profondeur.

Les sédiments déposés au fond des cours d’eau vont subir une série de transformations physiques, chimiques et biologiques pour former, après plusieurs millions d’années, de la roche sédimentaire, il s’agit de la diagenèse. Cependant, ces processus vont débuter dès l’arrivée d’une particule à l’interface eau-sédiment, il s’agit de la diagenèse précoce (Berner, 1980). Elle correspond en majeure partie à la dégradation de la matière organique. Elle se compose d’une succession de réactions d’oxydoréduction catalysées par les micro-organismes (Figure 1.4). Cela commence dans la colonne d’eau au sein de laquelle l’oxygène est encore présent en quantité suffisante pour servir d’accepteur d’électrons aux micro-organismes à respiration aérobie. Quelques centimètres sous la surface du sédiment, se trouve une zone suboxique où différents composés dont les nitrates, le fer et le manga-

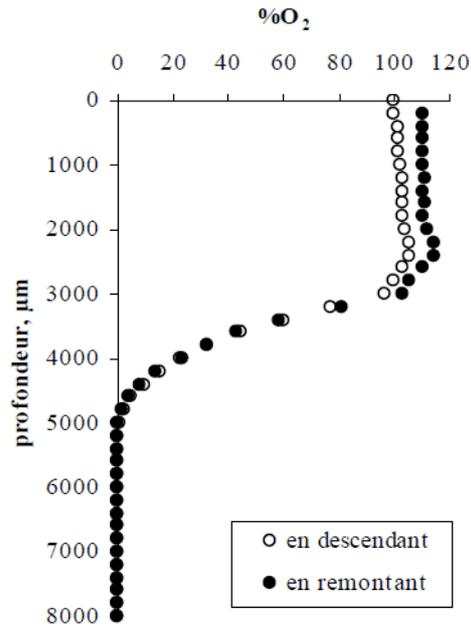


FIGURE 1.3 – Evolution du pourcentage d'O₂ dans une carotte de sédiments. (Zebracki, 2008)

nèse, vont servir d'accepteurs d'électrons. La réduction de Fe³⁺ et de Mn⁴⁺ provoque la libération de Fe²⁺ et de Mn²⁺ qui pourront éventuellement migrer jusqu'à la surface des sédiments et former des oxyhydroxydes. En zone anoxique a lieu la réduction des sulfates en sulfures qui pourront s'associer aux éléments traces métalliques présents en solution pour former des sulfures métalliques plus ou moins cristallisés.

1.3.2 Les principales phases fixatrices de métaux

Au fond des cours d'eau, à partir de quelques centimètres de profondeur, le sédiment est dans un état réduit. Dans ces conditions, des quantités importantes de métaux sont associées à des sulfures (Cauwenberg and Maes, 1997; Da Silva et al., 2002; Isaure et al., 2002; Osán et al., 2002; Huguet, 2009; Van Damme et al., 2010). Les formes réduites, telles que les sulfures, ne sont cependant pas les seules phases fixatrices de métaux dans les sédiments en fond de cours d'eau. Les carbonates et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse jouent également un rôle non négligeable dans la fixation des métaux dans ces conditions (Billon et al., 2002; Isaure et al., 2002; Lacal et al., 2003; Caplat et al., 2005; Kelderman and Osman, 2007; Larner et al., 2008; Lesven et al., 2010; Van Damme et al., 2010).

1.3 Les sédiments fluviaux en place

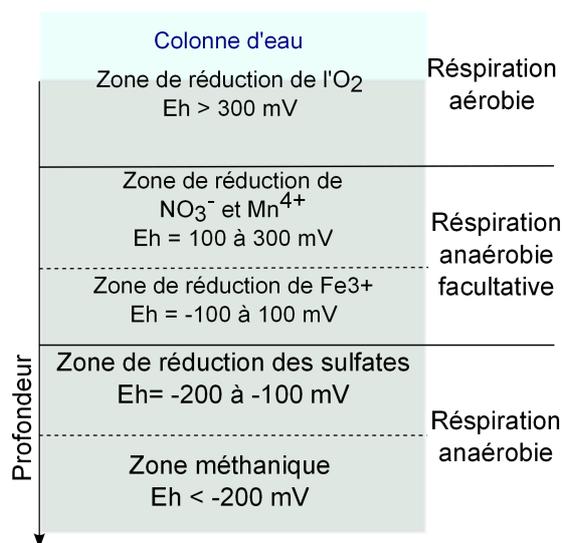


FIGURE 1.4 – Principaux processus bio-géochimiques intervenant dans un système eau-sédiment. D'après (Salomons and Stigliani, 1995)

1.3.2.1 Les sulfures

Les sulfures inorganiques solides se divisent en deux groupes : les AVS (Acid Volatile Sulfides) qui sont amorphes ou mal cristallisés tels que la mackinawite [(Fe, Ni)₈S₉], la greigite [Fe₃S₄], PbS, CdS ... (Rickard and Morse, 2005) qui évolueront vers des formes secondaires plus stables : les CRS (Chromium Reductible Sulphur) principalement composés de la pyrite FeS₂. En conditions anaérobies, les sulfures les plus abondants sont les sulfures de fer (Alloway, 1995).

Dans les sédiments fluviaux frais, contaminés en éléments traces métalliques, les sulfures métalliques ont été identifiés et quantifiés par analyses physiques et sont la phase fixatrice majoritaire de certains éléments traces métalliques. Suite à des analyses par EXAFS, Isaure et al. (2002) concluent que 73 % du Zn total est présent sous forme de ZnS dans un sédiment frais du canal de la Scarpe. Sur un sédiment frais de même origine que celui étudié par Isaure et al. (2002), Huguet (2009) obtient par EXAFS le meilleur ajustement par combinaison linéaire pour environ 100 % du Cd sous forme de sulfure mixte (Zn, Cd, Fe)S. L'analyse DRX de sédiment provenant de la rivière La Gueule (Belgique) a permis à Van Damme et al. (2010) d'identifier de la sphalérite. L'analyse par DRX ne permet d'identifier que les phases majoritaires, le ZnS observé par les auteurs est donc présent en quantité importante dans ce sédiment.

Lors d'utilisation d'extractions chimiques sélectives, la majorité des protocoles proposent des réactifs mettant en solution la fraction « oxydable » des sols ou des sédiments. Les sulfures sont alors extraits simultanément aux autres phases oxydables telles que la ma-

tière organique. Les résultats obtenus ne permettent donc pas de quantifier précisément la proportion de sulfures métalliques mais fournissent tout de même des ordres de grandeur. En appliquant le schéma d'extraction proposé par Tessier and Campbell (1979) sur un sédiment frais provenant de la rivière Kromme Rijn (Pays-Bas), Buykx et al. (2000) observent 90 % du Cu, 70 % du Zn, 90 % du Cd, 50 % du Pb, 30 % du Fe et 40 % du Mn associés à la fraction « oxydable ». Lesven et al. (2010) ont appliqué le protocole du BCR sur des sédiments frais du canal de la Deûle (Nord, France) et constatent également des proportions de métaux élevées dans la fraction « oxydable ». Le Pb et le Cu sont extraits à plus de 80 % dans cette fraction et Zn et Cd à hauteur de 50 à 60 % de leur teneur totale.

Lorsque le sédiment se trouve à proximité d'une fonderie, les sulfures métalliques peuvent être d'origine anthropique et provenir des scories (Isaure, 2001), des cendres volantes et des résidus de minerai qui peuvent demeurer en l'état dans la partie anoxique des sédiments.

1.3.2.2 Les oxyhydroxydes de fer et de manganèse

Les hydroxydes sont les oxyhydroxydes de Fe les plus répandus dans les sols et les sédiments et leur précipitation se fait initialement sous forme de ferrihydrite (Figure 1.3). Ils peuvent ensuite se déshydrater progressivement vers des formes plus stables telles que la goethite ou l'hématite.

Oxyhydroxydes	Formule
Hématite	$\alpha\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$
Maghémite	$\gamma\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$
Goethite	$\alpha\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{OOH}$
Akaganéite	$\beta\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$
Lépidocrosite	$\gamma\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$
Feroxyhyte	$\delta\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$
Ferrihydrite	$\text{Fe}_5^{\text{III}}\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$
Magétite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$
Fougérite	$[\text{Mg}_y^{\text{II}}\text{Fe}_{1-x}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}]^{2y+2x} [2y + 2 + x]\text{OH}^-]^{-(2y+2+3)^3}$

TABLE 1.3 – Différents types d'oxyhydroxydes de fer rencontrés dans les sols et les formations superficielles. D'après Pédro (2007)

Les oxyhydroxydes de fer sont généralement des particules de très petites tailles (10 à 50 nm de diamètre) ce qui leur confèrent une surface spécifique très élevée ($> 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$)

1.3 Les sédiments fluviaux en place

et leur permet d'interagir avec les argiles, la matière organique solide et dissoute et les éléments traces métalliques.

Les sites de complexation des oxydes de fer sont constitués de groupements hydroxyles qui n'ont pas tous la même réactivité. La fixation de cations métalliques à leur surface se fait généralement en deux temps. Il y a tout d'abord une complexation très rapide contrôlée par la diffusion en solution, principalement sous forme de complexe de sphère interne : Pb sur la ferrihydrite (Xu et al., 2006), Zn et Cd sur la goehite (Mustafa et al., 2004; Corami et al., 2008). Puis, une seconde étape plus lente attribuée à divers mécanismes tels que la précipitation de surface, la formation de solutions solides ou la diffusion dans le réseau cristallin.

En milieu réducteur, le fer est généralement présent sous forme de carbonates ferreux ou de sulfures. Cependant, des oxyhydroxydes de fer ont été identifiés dans des sédiments frais. Isaure (2001) détermine par EXAFS qu'environ 40 % du Zn total est associé à des ferrihydrites. A l'aide d'extraction chimiques sélectives, Piou et al. (2009) quantifient près de 60 % du Fe total associé à la fraction « oxydes de fer » dans un sédiment frais provenant du canal de la Scarpe (France, Nord). Sur des sédiments provenant de la Deûle (France, Nord), Lesven et al. (2010) obtiennent environ 30 % du Fe total associé à la fraction « oxydes de fer » en appliquant le protocole du BCR.

Les oxydes de manganèse les plus abondants dans les sols sont les birnessites. Les birnessites monocliniques et hexagonales possèdent une charge variable et une charge permanente. Dans la birnessite monoclinique, le déficit de charge permanente est compensé par la présence de cations interfoliaires (Ca^{2+} , N^+ , K^+ ...) liés par des forces électrostatiques avec la surface. La charge variable provient de la rupture du réseau cristallin en bordure des feuillets et de l'insaturation des ions (Mn et O). Dans la birnessite hexagonale, le déficit de charge permanente est compensé par la présence d'ions Mn^{2+} et de protons dont la proportion est fonction du pH. Les oxydes de manganèse possèdent des points isoélectriques à des pH peu élevés, la charge de surface est donc généralement négative dans les milieux naturels, ce qui favorise l'adsorption de cations. Les oxyhydroxydes de manganèse peuvent fixer une grande quantité de cations métalliques. Dans les birnessites, la compensation de charge peut se faire par complexation de cations métalliques au niveau des lacunes octaédriques présentes dans les feuillets, comme pour le Zn dans la chalcophanite par exemple (Figure 1.5).

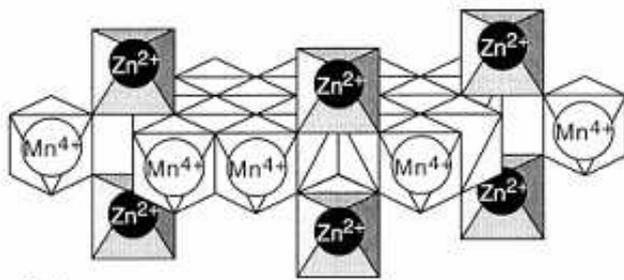


FIGURE 1.5 – Structure de la Chalcophanite. D’après (Manceau et al., 2002a)

Dans un sédiment frais, en conditions anoxiques, le Mn est fréquemment reporté comme étant associé aux phases réductibles (oxyhydroxydes) dans ces conditions (Buykx et al., 2000; Piou et al., 2009). Cependant, une partie importante du Mn est également associée aux carbonates (Buykx et al., 2000; Caplat et al., 2005; Otero et al., 2009; Piou et al., 2009).

1.3.2.3 Les carbonates

Les minéraux carbonatés les plus fréquemment rencontrés dans les sols sont la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La calcite magnésienne $\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y\text{CO}_3$ est un minéral secondaire souvent formé par co-précipitation à partir de solutions enrichies en magnésium. Comme les oxydes secondaires, les carbonates Ca/Mg sont souvent présents sous formes d’enrobages autour d’autres minéraux (Sposito, 1989). Les minéraux carbonatés étant très solubles, l’interface entre la solution et les minéraux est très instable. En effet, des réactions de dissolution et de précipitation ont lieu à cette interface, ce qui génère des flux continus de cations et de carbonates à la surface des solides. Les réactions de fixation sur ces solides sont donc très complexes (il peut y avoir simultanément complexation, précipitation de surface, co-précipitation). Le calcium peut co-précipiter avec Mn, Fe^{II} , Cd^{II} ou Pb par adsorption sur la calcite. Le Zn et le Cu peuvent également co-précipiter avec la calcite par inclusion. On parle d’hydroxycarbonates tels que l’hydrozincite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$, la malachite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ou l’azurite $[\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ (Alloway, 1995). Cependant, en milieu naturel, même contaminé, les teneurs en métaux ne sont généralement pas suffisantes pour permettre la précipitation de carbonates métalliques. De plus, leur solubilité en milieu proche de la neutralité ou acide est importante. La formation de carbonates métalliques peut donc avoir lieu dans des milieux alcalins riches en CO_2 dissous mais ces phases peuvent facilement être solubilisées lors d’une acidification du milieu (Alloway, 1995). Isaure (2001) a identifié par DRX la présence de cérussite PbCO_3 sur le sédiment frais du canal de la Scarpe. Piou et al. (2009) ont mis en évidence par extractions chimiques sur un sédiment frais que plus de 30 % du Zn total

1.3 Les sédiments fluviaux en place

et 10 % du Cd total sont extraits à l'aide d'acétate d'ammonium, réactif fréquemment utilisé pour mettre en solution la fraction dite « acido-soluble ».

1.3.2.4 La matière organique

Dans les cours d'eau, les sources de matière organique sont diverses, il y a la matière organique provenant de la végétation des rives du cours d'eau (feuilles, branches...), la matière organique produite au sein même du cours d'eau (algues, phytoplancton...), la matière organique héritée des sols riverains et ayant déjà subi des modifications, mais aussi la matière organique d'origine anthropique (rejets d'hydrocarbures, de HAP, de MES riches en matière organique...). La matière organique dans les cours d'eau tient un rôle majeur puisqu'elle est le moteur de la diagenèse précoce. Sa dégradation débute dès la colonne d'eau et se poursuit dans le sédiment. Elle résulte de la succession de réactions d'oxydoréduction, catalysées par des micro-organismes spécifiques aux différentes conditions physico-chimiques, et aboutit à sa réduction en méthane (Figure 1.4). La dégradation de la matière organique conduit donc à la formation de molécules plus simples et de minéraux. Cependant, certaines molécules organiques ne suivent pas ce schéma et vont se réarranger pour former des molécules complexes : les substances humiques. Les substances humiques sont un continuum de molécules de plus en plus condensées divisées en trois groupes : les acides fulviques, les acides humiques et l'humine. Les acides fulviques solubles à tout pH présentent la CEC la plus élevée, les acides humiques, quant à eux, ne sont solubles qu'à pH acide et présentent une CEC inférieure à celle des acides fulviques. L'humine insoluble à tout pH regroupe les molécules les plus condensées et présente la CEC la plus faible.

Les teneurs en matière organique peuvent être élevées dans les sédiments car sa dégradation en conditions anoxiques est lente. Dans les sédiments du Nord de la France et de la Belgique elles sont fréquemment comprises entre 5 et 10 % massique (Isaure, 2001; Tack and Vandecasteele, 2008; Piou et al., 2009). Le rapport C/N est fréquemment utilisé pour juger de la maturité de la matière organique. Un rapport C/N qui diminue traduit une diminution de la biodégradabilité de la matière organique signe de l'augmentation de sa maturité. Sur une carotte sédimentaire prélevée dans la Garonne au niveau de la retenue de Malausse, Mamoudou (2008) constate un rapport C/N qui augmente fortement dans les premiers 15 cm de sédiments, traduisant une augmentation de la biodégradation de la matière organique, et qui diminue ensuite pour se stabiliser à partir de 25 cm de profondeur ce qui indique une augmentation de la maturité de la matière organique.

Les acides humiques et fulviques ont une réactivité chimique très élevée. En effet, plus de 50 % des atomes de carbone et d'oxygène de ces composés sont présents sous forme de groupements fonctionnels acides, carboxyles et phénoliques. En fonction du pH, ces

groupements vont se dissocier ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^- \text{H}^+$, $\text{OH} \rightarrow \text{O}^- \text{H}^+$) et être à l'origine de phénomènes de complexation. Les substances humiques peuvent ainsi former des complexes solubles ou insolubles avec les métaux. Plusieurs études ont montré la fixation du Cu par la matière organique mais aussi du Cd et du Pb (Xia et al., 1997; Lors et al., 2004; Qin et al., 2004). Qin et al. (2004) ont constaté que sur un même sol, l'adsorption de Cu, Cd et Pb diminue de 20 % lorsque le sol est traité afin d'en ôter la matière organique dissoute. La décomposition de la matière organique, les exsudats des racines et des métabolites microbiologiques produisent des acides organiques à faibles poids moléculaires. Ces molécules peuvent former des complexes solubles avec les cations métalliques et donc modifier leur fixation sur les oxyhydroxydes, la matière organique, les argiles et augmenter leur solubilité. Il a été montré par exemple, qu'un sol enrichi en acides citriques (petits acides organiques) fixe moins de Pb que s'il n'est pas enrichi. L'effet est d'autant plus marqué que le pH est élevé, il y a formation de complexes non-adsorbables (Qin et al., 2004).

1.3.2.5 Les phyllosilicates

Les argiles présentent des charges de surface négatives qui sont de plusieurs origines :

- Les oxygènes insaturés de bordure de feuillets. Leur insaturation est compensée par des interactions avec des molécules d'eau ou les ions en solution. Les réactions impliquées dépendent du pH et de la composition chimique de la solution.
- Les substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin par des cations de valence inférieure. Par exemple, la substitution de Si^{4+} situé en site tétraédrique par Al^{3+} et l'apparition d'une charge négative permanente sur un atome d'oxygène. Ces charges sont donc indépendantes du pH. Elles sont compensées par la présence de cations dans les espaces interfoliaires et en bordure des feuillets.

Du fait de la présence de ces charges de surface négatives, les argiles fixent essentiellement les cations métalliques par échange d'ions compensateurs. La kaolinite présente peu de substitutions isomorphiques, les sites d'échanges sont peu nombreux et principalement situés dans la zone de rupture latérale des feuillets. Sa capacité d'échange cationique est donc relativement faible (3-20 méq/100g) en comparaison aux autres argiles. Les illites présentent des ions K^+ en position interfoliaire, qui sont difficilement échangeables. Donc, seuls les sites en surface des feuillets sont disponibles. La CEC est plus importante que celle de la kaolinite (10-40 méq/100g). En plus des sites de surface externes des feuillets, les phyllosilicates de type smectites possèdent des cations facilement échangeables situés en position interfoliaire. Les vermiculites possèdent une CEC élevée (100-150 méq/100g) en raison du grand nombre de substitutions isomorphiques. Les smectites ont une charge globale de surface plus faible et donc une CEC inférieure à celle des vermiculites (80-120 méq/100g).

1.3 Les sédiments fluviaux en place

Dans un sédiment frais provenant du canal de la Scarpe (Nord de la France), Isaure et al. (2002) ont identifié un phyllosilicate zincifère cependant considéré comme minoritaire dans le sédiment étudié. En effet, les auteurs constatent la présence de cette phase uniquement dans la fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ et dans la fraction $< 2 \mu\text{m}$ préalablement traitée à l' H_2O_2 et au Citrate-Bicarbonate-Dithionite.

Dans les sédiments de la Gueule, Van Damme et al. (2010) quantifient par EXAFS 63 % du Zn associé à des kerolites.

1.3.2.6 Les phosphates

Les phosphates présents dans les sédiments peuvent être organiques ou inorganiques. Ils proviennent de la dégradation de la matière organique ayant lieu lors de la diagenèse précoce mais aussi de sources extérieures telles que les rejets urbains.

Les phosphates ainsi libérés vont précipiter dans la zone oxiqne sous forme d'apatites et s'adsorber sur les oxyhydroxydes de fer et d'aluminium et les argiles (Berner, 1980).

En conditions réductrices, les phosphates sont principalement associés au Fe sous forme de vivianite (Nriagu, 1972). Les phosphates sont capables de piéger les éléments traces métalliques par adsorption, substitution ou précipitation. Dans un sédiment frais du Manchester Ship Canal, Taylor and Boulton (2007) ont mis en évidence de la vivianite authigénique contenant du Mn, du Cu, du Pb et du Zn.

1.3.3 Stabilité, impact environnemental

La forme sulfurée majoritaire dans les sédiments en fond de cours d'eau confère aux métaux une certaine stabilité. Cependant, l'interface eau-sédiment présente un équilibre très instable. Divers phénomènes tant naturels que d'origines anthropiques peuvent entraîner une remise en suspension des sédiments ou un apport d'oxygène (Eggleton and Thomas, 2004). Les phénomènes climatiques tels que les orages, les courants, les crues sont susceptibles de remobiliser les sédiments. A cela s'ajoutent les effets de l'activité biologique notamment celle des organismes fouisseurs. Enfin, les activités humaines telles que la navigation ou le curage engendrent également des perturbations majeures dans les sédiments en fonds de cours d'eau. Tous ces phénomènes peuvent entraîner une remobilisation des métaux associés aux phases les plus labiles des sédiments mais aussi provoquer une oxydation des sulfures métalliques du fait de l'apport d'oxygène et par conséquent une solubilisation des métaux.

En réalisant une expérience de remise en suspension de sédiments anoxiques provenant du Fjord Saguenay (Canada), Saulnier (2000) constatent une remise en suspension de As, Fe et Mn qui atteignent des pics de concentration durant la première heure de $15 \mu\text{g.L}^{-1}$, $700 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $600 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. Cette mise en solution est observée

dans des sédiments prélevés entre 13 et 15 cm de profondeur et des pics de concentrations sont également mesurés dans des sédiments prélevés plus en profondeur. Les sédiments prélevés entre 0 et 0.5 cm de profondeur sont par contre beaucoup moins sensibles à la remise en suspension du fait de leur oxygénation. Seul l'As est mobilisé à hauteur de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ après plus d'un mois de mise en suspension du sédiment. Les concentrations en Fe et Mn par contre restent proches de 0 tout au long de l'expérience.

1.4 Sortie d'eau et mise en dépôt

Historiquement, les sédiments de curage ont été déposés à terre sans précautions particulières du fait du manque de connaissances sur leur qualité et de la non prise en compte de leur impact environnemental. Pour des raisons pratiques, de transport notamment, les sédiments étaient généralement déposés à proximité des rives de la rivière draguée sous forme de régalage, d'épandage sur les terres agricoles ou encore dans des bassins creusés à cet effet. Aujourd'hui, la mise en dépôt est réalisée en tenant compte de l'impact environnemental qu'elle peut engendrer. Elle est réalisée sur des sites dédiés et des précautions sont prises (pose d'une géomembrane, merlons, bassins drainants...) en fonction de la nature du terrain d'accueil des sédiments (géologie, hydrologie...) et de la matrice sédimentaire (VNF, 2008).

1.4.1 Conditions physico-chimiques

La mise à terre des sédiments initialement en conditions réductrices entraîne leur oxydation. Cela se traduit d'un point de vue physico-chimique par une importante élévation du potentiel d'oxydoréduction du fait du passage de conditions fortement réductrices en fond de cours d'eau aux conditions oxydantes du dépôt. Lors d'expériences d'aération d'un sédiment frais en laboratoire, Caille et al. (2003) constatent ainsi un passage du Eh de -150 à +420 mV en 7 jours dans les eaux de lixiviation du sédiment.

L'apport d'oxygène provoque l'oxydation des sulfures (Tableau 1.4) qui se traduit par une mise en solution de sulfates (Cappuyns, 2004; Calmano et al., 1993). Après environ 2 semaines de mise en dépôt sur un site expérimental d'un sédiment frais provenant du canal de la Scarpe, Isaure (2001) constate une augmentation d'environ 1 200 mg.L^{-1} des sulfates dans les eaux de drainage du site. Caille et al. (2003) constatent également une augmentation des sulfates en solution de 25 mg.L^{-1} à 125 mg.L^{-1} durant les 30 premiers jours d'une expérience en batch, avec échanges atmosphériques, sur un sédiment frais.

L'oxydation des sulfures se traduit également par une forte augmentation de la conductivité des eaux de drainage des matrices sédimentaires. In situ, Isaure (2001) constate après quelques jours de dépôt, une augmentation brutale de la conductivité qui passe de

1.4 Sortie d'eau et mise en dépôt

	Eléments	Réactions
Inorganiques	S	$\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
	S	$\text{S}^0 + 3/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
	S, Fe	$\text{FeS} + 9/4\text{O}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
	S, Fe	$\text{FeS}_2 + 15/4\text{O}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$
	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 1/4\text{O}_2 + 5/2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+$
	N	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 = \text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$
	N	$\text{NO}_x + 1/4(5 - x)\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + \text{H}^+$
Organiques	N	$\text{R} - \text{NH}_2 + 2\text{O}_2 = \text{R} - \text{OH} + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$
	N	$\text{R} - \text{SH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 = \text{R} - \text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

TABLE 1.4 – Principales réactions d'oxydation responsables des diminutions de pH dans les systèmes aquatiques. D'après Calmano et al. (1993)

1 mS.cm⁻¹ à 3 mS.cm⁻¹ et dont le comportement est comparable à celui des sulfates en solution.

L'oxydation des sulfures est catalysée par les micro-organismes et peut être fortement ralentie en leur absence. Lors et al. (2004) constatent ainsi une forte diminution de la mise en solution de sulfates lors de l'oxydation en batch d'un sédiment frais préalablement stérilisé par irradiation gamma. Dans les eaux de lixiviation du sédiment frais non traité, les concentrations en sulfates augmentent tout au long de l'expérience pour s'approcher de 250 mg.L⁻¹ en fin d'essai alors que pour les sédiments stérilisés, les concentrations en sulfates n'augmentent que légèrement et ne dépassent pas 100 mg.L⁻¹.

L'oxydation du sédiment s'accompagne d'une diminution du pH principalement due à l'oxydation des sulfures, réaction productrice de protons (Calmano et al., 1993). L'oxydation des sulfures n'est cependant pas la seule cause à la diminution de pH lors de l'oxydation de sédiments frais, d'autres réactions, présentées dans le tableau 1.4, peuvent également intervenir. Par exemple, l'aération provoque l'oxydation du Fe²⁺ en Fe³⁺. La forme ionique échangeable Fe³⁺ évolue rapidement vers des hydrates ferriques Fe(OH)₃ ce qui entraîne également une libération de protons (Duchaufour, 1994).

Les diminutions de pH peuvent alors être importantes et favoriser la mise en solution des sels métalliques ainsi que la dissolution des phases porteuses de métaux, la désorption des cations métalliques et l'adsorption des anions. Calmano et al. (1993) qui ont travaillé sur des sédiments pauvres en carbonates constatent des diminutions de pH de près de 4 unités en 5 jours d'oxydation. Dans le cas de sédiments riches en carbonates, la dissolution de ceux-ci permet de palier à l'acidification et les diminutions de pH sont moins élevées. Lors

d'expériences en batch en présence d'oxygène sur un sédiment riche en carbonates, Lors et al. (2004) observent une diminution d'environ 0.5 unités pH après 100 jours d'agitation.

1.4.2 Mobilité et phases fixatrices des métaux

L'aération des sédiments suite à la sortie d'eau et à la mise en dépôt provoque un changement drastique des conditions physico-chimiques et entraîne une augmentation de la mobilité des métaux. (Calmano et al., 1993; Buykx et al., 2000; Isaure, 2001; Stephens et al., 2001; Zoumis et al., 2001; Caille et al., 2003; Cappuyens and Swennen, 2005; Piou, 2005).

En suivant la qualité des eaux de drainage d'un site de dépôt expérimental, Isaure (2001) constate une augmentation des concentrations en Zn dans le temps avec des pics de concentration ponctuels. Initialement proche de 0, la concentration en cet élément s'approche de 0.5 mg.L^{-1} après 2 ans de dépôt avec des pics de concentration allant jusqu'à 5 mg.L^{-1} . Cette mise en solution est également constatée en laboratoire lors de l'oxydation de sédiments frais. Caille et al. (2003) ont réalisé des expériences d'oxydation en batch avec échanges atmosphériques sur un sédiment frais. Les auteurs observent des concentrations en Zn qui augmentent rapidement dans les eaux de lixiviation du sédiment. En 14 jours d'agitation, elles passent d'environ $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ à près de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Au cours d'expériences similaires, Lors et al. (2004) constatent également une mise en solution de Zn ainsi que de Cd et de Cu. Les concentrations de ces éléments atteignent respectivement 4.5 mg.L^{-1} , 0.1 mg.L^{-1} et 0.05 mg.L^{-1} après 60 jours d'agitation alors qu'elles étaient proches de 0 au début de l'essai. Cappuyens and Swennen (2005) ont réalisé une simulation de mise en dépôt d'un sédiment frais au laboratoire. Ils ont, pour cela, placé le sédiment dans un contenant équipé de racines artificielles et l'ont laissé sécher. Les auteurs constatent tout au long de l'essai une augmentation des concentrations en Cd et Zn dans les eaux interstitielles récoltées à l'aide des rhizons. Le Cd initialement inférieur à la limite de quantification apparaît en solution à partir du 4^{ème} jour d'aération et atteint $220 \mu\text{g.L}^{-1}$ environ après 20 jours. Les concentrations en Zn sont plus élevées que celles en Cd dès le début de l'expérience mais le comportement de cet élément est comparable à celui du Cd. Une augmentation de sa concentration dans les eaux interstitielles apparaît après 4 jours d'aération et les concentrations atteintes après 11 jours sont de l'ordre de $2\ 500 \text{ mg.L}^{-1}$.

L'augmentation de la mobilité des métaux se traduit également par un départ de ces éléments vers des phases plus labiles suite à la mise en dépôt. Stephens et al. (2001) ont réalisé des extractions chimiques sélectives (BCR modifié) sur un sédiment frais prélevé dans un canal du Northamptonshire (Angleterre) puis sur le même sédiment ayant subi une aération de 12 semaines. Les auteurs constatent une diminution de la fraction résiduelle pour Cu, Zn, As et Pb. Elle passe de 80 % à 40 %, de 70 % à 50 %, de 80 % à

1.5 Evolution du dépôt sédimentaire



FIGURE 1.6 – Evolution du site de dépôt expérimental de Lallaing depuis sa mise en place en 1997 (à gauche) jusqu'en 2008 (à droite).

20 % et de 50 % à environ 15 % respectivement. Cette diminution se fait au profit de la fraction oxydable (matière organique) pour le Cu et l'As et de la fraction réductible (oxyhydroxydes) pour le Zn et le Pb.

La fraction oxydable (sulfures) des sédiments est rapidement déstabilisée lors de l'aération et les métaux qui y sont associés sont redistribués vers d'autres phases. Isaure et al. (2005) constatent ainsi après 2 ans de dépôt d'un sédiment frais que le Zn initialement associé en majorité à des sulfures (73 % du Zn total par EXAFS) diminue dans cette fraction. Une association majoritaire du Zn avec du Fe est constatée par MEB-EDS et est attribuée à des oxyhydroxydes de fer au vu des conditions physico-chimiques du milieu. Dans un sédiment frais provenant de la réserve de Carska Bara (Serbie), Prica et al. (2010) constatent que le Cu initialement associé à hauteur de 60 % à la fraction oxydable ne l'est plus qu'à hauteur de 20 % après une oxydation de 18 mois.

1.5 Evolution du dépôt sédimentaire

Dans le cas d'un dépôt à long terme, les sédiments mis à terre évoluent vers un matériau comparable à un sol. Des processus pédologiques ont lieu et une végétation peut se développer spontanément. Sur un site de dépôt sédimentaire expérimental suivi par Isaure (2001) mis en place en 1997, nous pouvons, par exemple, constater qu'une végétation s'est développée spontanément avec le vieillissement du dépôt (Figure 1.6).

Un autre site situé dans le Nord de la France présentant un niveau de contamination particulièrement élevé (plusieurs pourcents en masse de Pb, Zn, As, Cd), sur lequel les dépôts de sédiments de curage ont été réalisés entre 1967 et 1976, est par contre quasiment dépourvu de végétation malgré son âge en terme de temps de dépôt (Bataillard et al., 2008). Seules quelques zones ont été colonisées par *Phragmites communis* et *Arabidopsis*

halleri plantes hyperaccumulatrices (Huguet, 2009).

En parallèle de l'évolution que connaissent les dépôts (processus pédologiques, végétalisation, perte d'eau, variations des paramètres physico-chimiques. . .), la mobilité des métaux va pouvoir évoluer également dans le temps. Ceux-ci pourront être lessivés vers les eaux souterraines, absorbés par les végétaux ou les organismes. . . Il s'avère donc important d'essayer de comprendre les cycles biogéochimiques des métaux dans ces conditions.

1.5.1 Conditions environnementales et physico-chimiques

Le phénomène d'oxydation décrit précédemment n'a pas une durée déterminée et il a été observé que des témoins d'un état réduit localisé peuvent toujours être présents de nombreuses années après la mise en dépôt. Lions et al. (2010) observent ainsi la présence de sulfures métalliques tels que la sphalérite (ZnS) ou la galène (PbS) dans un sédiment déposé depuis plus de 30 ans.

L'évolution à long terme d'un dépôt de sédiments de curage, et notamment son oxydation, va largement dépendre des conditions du dépôt en lui même, mais aussi de la nature même de la matrice sédimentaire. Le développement d'un couvert végétal va pouvoir modifier cette évolution. Après 1 an d'expérience de mise en culture sur des sédiments contaminés en laboratoire, Panfili et al. (2005) observent par EXAFS que près de 50 % du Zn est toujours sous forme de ZnS dans des échantillons témoins alors que dans les échantillons végétalisés il ne reste que 6 % du Zn sous cette forme. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces résultats. La présence de racines contribuerait, entre autres, à l'oxydation des sulfures en permettant un drainage et donc une meilleure oxygénation du sédiment mais aussi en stimulant l'activité de certaines bactéries qui puisent leur énergie dans l'oxydation des sulfures.

L'oxydation s'accompagne d'une acidification du milieu ce qui pourrait entraîner sur le long terme une mobilisation des métaux fortement dépendante des conditions de pH (Tack et al., 1996). Cependant, dans les régions présentant un substrat carbonaté, telles que le Nord de la France ou la Belgique, cette acidification est généralement tamponnée par la dissolution de carbonates présents à des teneurs élevées dans les sédiments. Sur plus de 400 observations faites sur des dépôts sédimentaires en Flandres, Tack and Vandecasteele (2008) reportent des pH compris entre 7 et 8.1 avec des concentrations en CaCO_3 s'étalant de 32 g.kg^{-1} à 133 g.kg^{-1} .

L'alternance des saisons peut également jouer un rôle important dans le devenir d'un dépôt de sédiments de curage car elle influe directement sur les conditions physico-chimiques

1.5 Evolution du dépôt sédimentaire

du milieu et ainsi sur la spéciation des métaux. Cet effet est mis en évidence par Piou et al. (2009) dans des sédiments contaminés mis en dépôt depuis plusieurs années. Ils constatent, entre autres, que les quantités de Fe associé à la fraction « oxydable » (sulfure et matière organique) sont plus élevées en hiver et plus faibles en été. L'effet des saisons, et notamment des alternances de périodes sèches puis humides, a également été mise en évidence par (Isaure, 2001) sur des dépôts de sédiments de curage récents. L'auteur constate un départ accentué de Zn, Cd et Cu dans l'eau de drainage du dépôt lors de périodes de pluie suivant des périodes sèches. Ces observations débutent 1 an après la mise en dépôt du sédiment frais (juillet 1997) et se répètent lors d'événements climatiques similaires. Ainsi, en juin 1998, les concentrations de Zn dans l'eau de drainage du sédiment est de l'ordre de 1 mg.L^{-1} . Les mois de juillet et août étant particulièrement secs, en septembre, lors du retour des précipitations, l'auteur mesure une concentration de Zn qui atteint 16 mg.L^{-1} . Les concentrations de cet élément diminuent ensuite pour revenir progressivement à des concentrations comparables à celles observées avant l'augmentation brutale. Un comportement similaire de cet élément est ensuite observé en septembre 1999 dans les mêmes conditions.

1.5.2 Mobilité et phases fixatrices des métaux

Si la mobilité des métaux augmente fortement dans un premier temps suite à la mise en dépôt d'un sédiment frais, sur le long terme, ceux-ci vont être redistribués au sein des différentes phases constituant la matrice sédimentaire. Avec le temps, certains métaux vont être immobilisés dans les sédiments en se fixant à des phases très stables. Les argiles, par exemple, peuvent être à l'origine de la néoformation de phyllosilicates métallifères. Schlegel et al. (2001) mettent en évidence la formation d'un phyllosilicate zincifère à partir de l'hectorite (Figure 1.7). Le zinc formerait en premier lieu un complexe de sphère externe, puis perdrait sa sphère d'hydratation et se substituerait au magnésium des octaèdres en bordure des feuillets. Une fois la nucléation amorcée, le phyllosilicate néoformé pourrait croître par épitaxie.

Panfili et al. (2005) observent par EXAFS sur des sédiments de curage fluviaux ayant subi des expériences de végétalisation 16 % du Zn total associé à des phyllosilicates qu'il est possible d'attribuer à une néoformation.

Cependant, une partie des métaux va rester associée aux phases les plus labiles dans les dépôts de sédiments de curage quelque soit l'âge du dépôt (Cappuyens and Swennen, 2006). Par exemple, une association avec les carbonates est fréquemment observée. Piou et al. (2009) observent, in situ, des pourcentages de Zn et Cd associés à la fraction « acido-soluble » qui passent respectivement de 30 à 80 % et de 10 à 70 % entre un sédiment frais et après 1 an de dépôt.

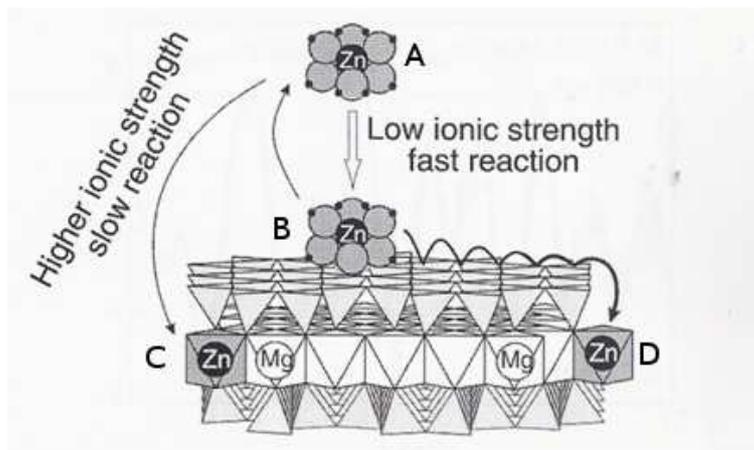


FIGURE 1.7 – Mécanisme d’adsorption du Zn sur l’hectorite (Schlegel et al., 2001).

Les oxyhydroxydes de fer sont également reportés comme jouant un rôle majeur dans la rétention des métaux. L’augmentation de la cristallinité de ceux-ci conduit à une rétention plus importante. Ainsi, Cappuyns and Swennen (2006) observent suite à des tests de lixiviation en colonnes et à pH contrôlé une mise en solution plus importante du fer dans des sédiments récents en comparaison à des sédiments plus anciens. Les auteurs attribuent cette différence à une meilleure cristallisation des oxyhydroxydes de fer dans le sédiment mis en dépôt depuis plusieurs années en comparaison au sédiment frais. L’augmentation de la cristallinité des oxyhydroxydes de fer est admise comme due au processus de vieillissement de ces composés. Si le vieillissement est généralement simulé par des montées en température, plusieurs auteurs soulignent l’importance des cycles redox dans ce mécanisme (Thompson et al., 2006; Contin et al., 2007, 2008). Cependant, les oxyhydroxydes de fer peuvent facilement être réduits, processus dans lequel les micro-organismes jouent un rôle majeur, et les métaux qui leur sont associés peuvent être mobilisés (Tack et al., 2006).

La précipitation de phosphates a été mise en évidence comme participant également à l’immobilisation des métaux dans les sols et les sédiments contaminés. En présence de phosphore en solution ou de minéraux phosphatés, le plomb précipite rapidement sous forme de phosphates (Cao et al., 2003). La stabilisation du Pb par apport d’amendements phosphatés tels que les apatites ou les hydroxylapatites naturelles ou synthétiques a d’ailleurs été étudiée (Kumpiene et al., 2008). L’immobilisation par les phosphates de métaux tels que le zinc, le cadmium ou le cuivre est moins efficace et les mécanismes responsables mal connus. Cependant, différents mécanismes ont tout de même été proposés : l’échange ionique à la surface de l’hydroxylapatite, la complexation de surface, la précipitation de phases amorphes et la substitution de Ca par un métal au cours de la co-précipitation (Cao et al., 2003). Lors d’une étude sur la phytostabilisation sur des

1.5 Evolution du dépôt sédimentaire

sédiments contaminés végétalisés ayant reçu ou non des amendements phosphatés (hydroxylapatite), Panfili (2004) constate, par EXAFS, un piégeage du zinc dominé par la néoformation de phosphates zincifères (50 % du Zn total environ). Il faut noter que les résultats obtenus sont indépendants de l'apport d'amendements phosphatés. Huguet (2009), qui a, de son côté, travaillé en phytoextraction sur des sédiments contaminés, constate quant à elle une association Cd-phosphates, sans qu'aucun amendement phosphaté n'ait été ajouté au sédiment. Sur les sédiments non végétalisés, mais mis en pot pendant 6 mois et arrosés régulièrement pour être utilisés comme pots témoins, elle quantifie par EXAFS 20 % du Cd total associé à des phosphates. Cette association n'avait pas été identifiée sur le sédiment initial et concerne 30 à 35 % du Cd total sur les sédiments végétalisés.

Enfin, la matière organique qui présente des capacités de rétention très importantes vis à vis des métaux, va pouvoir intervenir de manière non négligeable dans le devenir des contaminants lors du vieillissement des dépôts sédimentaires. Le turnover de la matière organique est conditionné par deux processus : un processus de stabilisation physico-chimique qui intervient rapidement et un processus de maturation principalement conditionné par les conditions climatiques. La maturation est très marquée lors de l'existence d'alternances saisonnières. Les phases de sécheresses provoquent la transformation progressive des acides humiques par augmentation de l'aromaticité et perte des chaînes aliphatiques et d'une grande partie des groupements fonctionnels. En même temps, les composés les plus labiles disparaissent. Le turnover est alors considérablement ralenti surtout en profondeur où la matière organique devient quasi inerte (Duchaufour, 2001). Les processus pédologiques qui pourront avoir lieu dans les dépôts de sédiments de curage vont conduire à la maturation de la matière organique susceptible de devenir un pool majeur dans la rétention des métaux. Lors des essais de végétalisation qu'elle a réalisés sur des sédiments contaminés, Huguet (2009), constate par EXAFS dans les sédiments témoins (non végétalisés) que 74 % du Cd est associé à des acides organiques après 6 mois d'expérience. Cette association n'avait pas été identifiée dans le sédiment initial. Les travaux réalisés par Piou et al. (2009), soulignent également l'importance de cette fraction dans la rétention des métaux et surtout son évolution au cours du temps. Les auteurs ont réalisé des extractions chimiques sélectives sur un sédiments provenant d'un dépôt expérimental à différentes saisons. Ils constatent que les pourcentages de Fe, Mn, Cd et Zn associés à la fraction oxydable augmentent en été et diminuent en hiver.

1.6 Méthode de simulation du vieillissement de la matrice sédimentaire

Simuler en laboratoire le vieillissement d'un dépôt de sédiments contaminés consiste à reproduire et contrôler les paramètres influant sur la géochimie du milieu. In situ, l'un des principaux facteurs jouant sur les conditions physico-chimiques du milieu (Eh, pH, activité microbienne . . .), et donc sur la stabilité des phases porteuses, est l'état d'humidité de la matrice sédimentaire. C'est généralement en faisant varier ce paramètre que la simulation du vieillissement d'un sédiment est approchée au laboratoire. Il est cependant important de déterminer quel type de variations vont être appliquées : différents états d'humidité en parallèle (séchage poussé, maintien à saturation . . .) ou cycles d'humidification-séchage sur un même échantillon.

Piou (2005) a mis en place trois protocoles de vieillissement sur un sédiment frais. Le sédiment a été prélevé en fond de cours d'eau et gardé en conditions réductrices jusqu'à ce que la simulation du vieillissement débute. Le travail sur un sédiment frais permet d'approcher les changements géochimiques qui ont lieu durant les premiers mois de dépôt, principalement dus au passage de conditions réductrices à oxydantes. Le premier protocole appliqué a consisté à maintenir les échantillons à l'état humide tout au long de l'expérience, ce sont les échantillons témoins. Pour le second protocole, les échantillons ont été progressivement acidifiés tout en étant maintenus à la capacité de rétention. Ce choix a été fait afin de prendre en compte l'importance du pH sur les mécanismes de rétention des métaux. Enfin le troisième protocole a consisté à appliquer des cycles d'humidification - séchage aux échantillons de sédiments afin de reproduire les alternances naturelles auxquelles un dépôt est soumis avec une fréquence plus importante.

Les sédiments ayant subi les différents protocoles ont été comparés à des sédiments frais et déposés depuis plusieurs années. Les résultats obtenus suite à des extractions chimiques séquentielles ont montré que la répartition des métaux dans le sédiment ayant subi les cycles d'humidification-séchage est intermédiaire entre ce qui est observé en conditions de terrain sur des sédiments frais et anciens. Cette observation ne se retrouve pas pour les deux protocoles de maintien à la capacité de rétention avec ou sans ajout d'acide. Les variations du taux d'humidité sur un même échantillon permettraient donc de se rapprocher d'un vieillissement tel qu'il a lieu in situ.

Les observations in situ de Piou (2005) sur des dépôts de sédiments de curage anciens soulignent la possibilité de variations cycliques du stock de métaux mobilisables liées aux variations climatiques auxquelles est soumis le dépôt. Les auteurs constatent une répartition des métaux différente les mois d'hiver et d'été. Plusieurs éléments dont le Fe, le Cd et le Zn sont présents dans la fraction « oxydable » en concentrations maximales en

1.6 Méthode de simulation du vieillissement de la matrice sédimentaire

hiver, intermédiaires au printemps et minimales en été. Afin d'approcher ces variations en laboratoire, le choix des matrices sédimentaires étudiées et notamment leur « âge » doit permettre de s'affranchir de la phase de « stabilisation » liée à la mise en dépôt.

Du Laing et al. (2007) ont appliqué au laboratoire des cycles d'humidification-séchage à des échantillons de sédiments fluviaux contaminés déposés à terre depuis plusieurs années. Les échantillons sont placés dans des contenants équipés de rhizons afin de subir les cycles d'humidification-séchage, l'humidification consistant à plonger les contenants dans de l'eau déionisée acidifiée à pH 4 afin de simuler des pluies acides. Cinq protocoles d'humidification-séchage ont été testés : maintien sous eau, deux semaines sous eau-deux semaines de séchage, deux jours sous eau-huit jours de séchage, deux jours sous eau-deux jours de séchage et maintien à la capacité de rétention. En réalisant un suivi régulier des concentrations en métaux dans la solution du sol, ils constatent des variations cycliques de celles-ci corrélées aux cycles d'humidité appliqués. Les concentrations en Cd et Cu augmentent suite aux phases de séchage puis diminuent lors des phases de saturation. Les concentrations en Ni, Ca et, dans une moindre mesure, celles en Mn varient de manière opposée. Bien que ces variations cycliques liées à l'installation de conditions plus réductrices ou plus oxydantes aient pu être observées, la phase solide n'a pas été caractérisée. Les associations métaux-constituants du sol en fonction du traitement subi n'ont été que supposées selon les éléments mis en solution. Cette étude permet également de mettre en évidence l'importance de la durée des phases d'humidification et de séchage. En effet, les auteurs observent que pour des cycles courts (deux jours de saturation suivis de deux jours de séchage) l'évolution des concentrations en solution est similaire à celle observée pour des sédiments maintenus à saturation tout au long de l'essai. Seuls les cycles présentant des phases de séchage plus longues (une semaine minimum) permettent l'observation de variations cycliques des concentrations en solution.

Tout comme la durée des phases d'humidification et de séchage, le moment auquel est déterminée la spéciation ou la concentration en métaux dans la solution lixivante doit être réfléchi en fonction de l'objectif recherché. Tack et al. (2006) ont maintenu des sols aux propriétés variables dans différentes conditions d'humidité (capacité au champ, saturation, séchage poussé) pendant deux semaines. Tous les échantillons ont ensuite été amenés à la capacité au champ et maintenus ainsi durant trois semaines. En fin d'expérience, les auteurs ne constatent pas d'évolution significative de la phase solide par analyse physique (Mössbauer). Par contre, les concentrations en Cd, Cu et Zn dans la solution du sol varient fortement en fonction des taux d'humidité appliqués. Ceci traduit une déstabilisation des phases porteuses de ces éléments bien que cela n'ait pas été observé sur la phase solide. Les auteurs soulignent l'influence de la phase de maintien à la capacité au champ en fin d'expérience qui pourrait être à l'origine d'un retour des différents échantillons à leur

spéciation initiale.

1.7 Méthodes d'étude de l'évolution des contaminants

Nous avons vu précédemment qu'il existe différents mécanismes intervenant dans la fixation des éléments traces métalliques au sein d'un sédiment. Ces mécanismes sont dépendants de la nature même du sédiment, de ces constituants, mais aussi des conditions physico-chimiques régnant dans le milieu. L'intervention d'un mécanisme, ou sa prédominance vis-à-vis d'un autre va être conditionnée par un grand nombre de facteurs environnementaux. La compréhension du comportement d'un sédiment mis en dépôt ainsi que l'évaluation de la mobilité des métaux associés sur le long terme est donc complexe. Il existe deux grandes approches pour étudier la fixation des métaux dans un sédiment. Cela peut se faire de façon empirique en regroupant tous les phénomènes de sorption sans distinction ou de manière mécanistique, c'est-à-dire en tenant compte des mécanismes intervenant dans la fixation et des paramètres les régissant.

La modélisation de la fixation par une *approche empirique* repose sur l'hypothèse d'un équilibre local entre la phase dissoute et la phase adsorbée. Ces modèles sont représentés graphiquement à l'aide d'isothermes qui décrivent la rétention d'une substance sur la phase solide en fonction de la concentration en solution. On distingue différents types d'isothermes répondant à des expressions mathématiques différentes.

Le *modèle Kd* suppose que la quantité de sites susceptibles de fixer le composé est illimitée et que tous les sites d'adsorption ont la même affinité. Il considère l'adsorption linéaire et réversible, et fournit un coefficient de partage, K_d , de l'élément considéré entre la phase aqueuse et la phase solide. D'autres relations instantanées mais non linéaires entre la fraction aqueuse et la fraction fixée ont été proposées. Elles permettent de déterminer en plus de la constante de sorption (partie linéaire des isothermes), d'autres paramètres tels que la concentration maximale adsorbée et l'intensité de l'adsorption.

Le *modèle de Freundlich* suppose que la quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée et que les affinités chimiques des sites pour les solutés décroissent lorsque les quantités adsorbées augmentent. Ce modèle permet de prendre en compte l'existence de plusieurs types de sites.

Le *modèle de Langmuir* quant à lui se base sur l'hypothèse que la quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est limitée et que tous les sites d'adsorption ont la même affinité chimique. Il permet d'accéder à la valeur à saturation des sols.

Cette approche de la fixation par isothermes est une représentation globale des phénomènes d'adsorption ou de désorption et sa mise en oeuvre simple en fait un outil largement

1.7 Méthodes d'étude de l'évolution des contaminants

utilisé (Limousin et al., 2007). Cependant, ces représentations par isothermes ne tiennent pas compte des mécanismes intervenant dans la fixation et des phénomènes responsables de l'évolution de la composition de la phase aqueuse autres que la réaction d'adsorption / désorption elle-même. La précipitation ou les variations de pH sont négligées. De plus, l'acquisition des paramètres d'entrée pour alimenter de tels modèles se fait dans des systèmes simples où les effets de compétition entre ions et les cinétiques des réactions ne sont pas pris en compte. Ils sont acquis en conditions contrôlées (pH, force ionique, température), il n'est donc pas possible à l'aide de ce type de modèles de considérer des variations des conditions du milieu étudié au cours du temps.

Contrairement à l'approche empirique, l'*approche mécanistique* permet de distinguer les mécanismes réactionnels intervenant dans la fixation des éléments traces métalliques (adsorption, précipitation, complexation de surface...). L'utilisation de modèles mécanistiques nécessite la connaissance des compositions chimiques initiales des phases solides et liquides et des conditions physico-chimiques du milieu étudié. C'est à partir de ces conditions initiales que le modèle renseigne sur la spéciation à partir de constantes intrinsèques qui ne dépendent pas des conditions d'acquisition des paramètres d'entrée. Il convient donc avant de réaliser une modélisation de type mécanistique de caractériser exhaustivement le matériau afin de mettre en place un modèle conceptuel du système, utile à l'identification des processus majeurs qui influent sur la mobilité des métaux et des métalloïdes. L'acquisition des données nécessaires passe d'une part par l'identification des phases majoritaires du matériau, des phases porteuses des métaux et d'autre part par l'identification des mécanismes responsables de la mobilisation des métaux, de la stabilité des phases fixatrices et des paramètres influant sur ces mécanismes. Le nombre important de paramètres d'entrée constitue une des limitations majeures de la modélisation mécanistique, la caractérisation précise du système étudié demande un investissement autant en termes de temps que de coûts. D'autre part, les bases de données aujourd'hui disponibles sont peu renseignées sur les réactions faisant intervenir les substances organiques qui jouent pourtant un rôle majeur dans les phénomènes de rétention des éléments traces métalliques. Cependant, contrairement aux modèles empiriques, l'utilisation de modèles mécanistiques permet d'obtenir une réponse quant au comportement des éléments traces métalliques lors de variations des conditions physico-chimiques du milieu (Burnol et al., 2004).

Les différentes approches présentées ci-dessus fournissent des informations sur la réactivité d'un matériau, sur la mobilité des métaux et métalloïdes. L'étude du transfert des éléments traces métalliques nécessite la prise en compte des paramètres hydrodynamiques tels que les courbes de rétention, la conductivité hydraulique, la porosité du matériau... et l'application de modèles de transport. Les modèles géochimiques (Kd ou mécanistiques)

et les modèles de transport peuvent ensuite être couplés pour simuler un transport réactif de manière plus ou moins complexe.

Ce travail de thèse répond à une approche mécanistique de la fixation des éléments traces métalliques. Il sera donc nécessaire d'acquérir de nombreuses données concernant les matrices sédimentaires étudiées. Les méthodes le permettant sont détaillées ci après.

1.7.1 Estimation de la mobilité des métaux

L'évaluation de la mobilité des métaux peut se faire au laboratoire à l'aide d'essais de lixiviation en réacteurs fermés dans des conditions statiques ou dynamiques ou par des essais de perco-lixiviation sur des colonnes de sédiments. La lixiviation peut également être réalisée en contrôlant le pH de la solution lixiviante, paramètre qui influe largement sur les processus de fixation des métaux.

Essai cinétique de désorption en « batch »

Une quantité connue du matériau est mise en suspension dans une solution lixiviante à la chimie contrôlée pendant une certaine durée et à une température constante. Différents temps de contact sont testés et à chacun d'eux la suspension est analysée et les paramètres physico-chimiques de celle-ci sont déterminés (pH, Eh. . .). Ce type d'essai permet d'évaluer le temps de contact nécessaire pour atteindre un équilibre chimique apparent entre la solution et le sédiment et de déterminer les paramètres à l'équilibre. Lions (2004) a appliqué ce type d'essai à une matrice sédimentaire contaminée. Les résultats qu'elle obtient pour le Ca lui ont permis de déduire que la dissolution de gypse contrôle la solubilité de cet élément dans un premier temps du fait des proportions équimolaires entre Ca et SO_4^{2-} . Elle constate ensuite que la solubilité de cet élément est contrôlée par la dissolution cinétique de carbonates de calcium du fait des similitudes de comportement entre le Ca et le carbone inorganique.

Lixiviation en cascade

Comme pour les essais de désorption cinétique, la lixiviation est réalisée sur une suspension de sédiment. Mais pour la lixiviation en cascade, le réacteur fonctionne en système ouvert. Le lixiviat est périodiquement remplacé par une nouvelle fraction d'eau ce qui permet de simuler le renouvellement de la solution lixiviante. Ce type d'essai permet une première approche dynamique moins contraignante que la lixiviation en colonne.

Lions (2004) a réalisé des lixiviations en cascade sur un sédiment contaminé en parallèle d'essais de désorption cinétique. Elle constate la mise en solution de Fe et As lors des lixiviations en cascade alors que ces éléments n'étaient pas mis en solution lors des essais

1.7 Méthodes d'étude de l'évolution des contaminants

en réacteurs fermé. La lixiviation en cascade fait alors intervenir des mécanismes n'ayant pas lieu lors des essais cinétiques en batch.

Les essais de désorption cinétique et de lixiviation en cascade sont réalisés sur des suspensions. Le système particulaire est donc supposé complètement dispersé et de ce fait, toutes les surfaces des particules sont exposées au lixiviat et donc susceptibles de réagir avec celui-ci.

Essai de perco-lixiviation

Les essais de lixiviation en colonne permettent de se rapprocher de conditions proches de celles observées in situ. Contrairement aux essais en batch où la lixiviation est réalisée sur une suspension du sédiment, l'essai en colonne permet une percolation au sein d'un matériau structuré, et la prise en compte des mécanismes de convection, diffusion et dispersion. Les essais de lixiviation en cascade ou en colonne permettent d'appréhender le comportement d'un sédiment sur de longues périodes. Cependant, ils ne permettent pas la prise en compte de l'évolution des propriétés physico-chimiques du sédiment in situ sur le long terme.

Test à pH contrôlé

Les tests à pH contrôlé (norme ISO/TS 21268-4, 2007) consistent à mettre en contact une quantité connue du sédiment et une quantité connue de la solution de lixiviation pendant une certaine durée en maintenant une valeur de pH déterminée. Plusieurs essais sont réalisés à différents pH. En fin d'expérience, la suspension est analysée. Les tests à pH contrôlé reposent sur la relation existant entre solubilité des métaux et pH. Ils permettent d'obtenir des informations sur les associations entre les métaux et les constituants des sédiments par un suivi de la constitution de la phase dissoute à différents pH. Il existe plusieurs travaux récents sur l'utilisation de cette méthode sur des sédiments contaminés (Cappuyens, 2004; Cappuyens and Swennen, 2005, 2006, 2008).

En réalisant des tests à pH contrôlé sur des sédiments de curage contaminés en métaux, Cappuyens (2004) déduit les cinétiques de solubilisation des différents éléments, la capacité tampon du sédiment et une hiérarchisation des mécanismes de rétention existants.

1.7.2 Caractérisation des phases porteuses des éléments traces métalliques

1.7.2.1 Caractérisation par voies chimiques

La caractérisation par voie chimique repose sur l'utilisation de réactifs particuliers permettant de mettre en solution des phases minéralogiques de façon plus ou moins spécifique. L'étude de la spéciation dans les sols et les sédiments par ce type de méthodes se fait depuis de nombreuses années (Ure, 1996; Filgueiras et al., 2002; Gleyzes et al., 2002; Baeyens et al., 2003; D'Amore et al., 2005). Elles peuvent être simples, et reposer sur l'utilisation d'un réactif jugé sélectif de la phase recherchée, ou séquentielles, et consister en l'utilisation en série de réactifs de plus en plus agressifs. Les différents schémas d'extraction se distinguent principalement par le nombre de compartiments étudiés, la séquence de réactifs employés et la procédure d'extraction les cinétiques proposées pour les différents réactifs. Généralement les compartiments étudiés sont : le compartiment « échangeable » qui comprend les éléments associés aux constituants des sols et des sédiments par échange cationique, le compartiment « acido-soluble » correspondant notamment aux carbonates, le compartiment « réductible » constitué entre autre des oxyhydroxydes de fer et de manganèse, le compartiment « oxydable » qui contient la matière organique et les sulfures et le compartiment « résiduel » représenté par les minéraux résistants tels que la plupart des silicates.

Trois principaux réactifs sont utilisés pour l'extraction du compartiment réductible, et plus particulièrement des oxydes de fer : l'oxalate d'ammonium, l'hydroxylamine et le dithionite de sodium. L'oxalate d'ammonium est utilisé avec ajout d'acide oxalique dans l'obscurité et à pH 3 pour extraire les formes amorphes des oxydes de fer (méthode de Tamm). Plusieurs auteurs ont proposé des améliorations de la méthode afin de mettre en solution les formes cristallisées des oxydes de fer mais généralement les conditions d'extraction deviennent très délicates. De plus, la gamme de travail de pH est très restreinte car à pH 2, l'oxalate d'ammonium attaque les minéraux silicatés et au dessus de pH 4, l'efficacité de la réaction diminue.

L'hydroxylamine permet d'extraire les oxydes de manganèse et les oxydes de fer amorphes. Bien qu'un ajout d'acide permette d'augmenter son action réductrice, elle présente une agressivité relativement faible et ne permet pas de mettre en solution la totalité des oxydes de fer cristallisés, ce qui entraîne une sous estimation des valeurs. En réalisant sur un même sol, une extraction à l'hydroxylamine et au dithionite, Kim and McBride (2006) constatent que les quantités de fer solubilisé sont nettement inférieures pour l'extraction à l'hydroxylamine (989 mg.kg^{-1}) par rapport à celle au dithionite ($11\,727 \text{ mg.kg}^{-1}$). Le dithionite de sodium permet de réduire les oxydes de fer amorphes et bien cristallisés.

1.7 Méthodes d'étude de l'évolution des contaminants

Dans la méthode mise au point par Mehra and Jackson (1960) sur les sols et les argiles, il est combiné avec un agent complexant du fer et de l'aluminium, le tricitrate de sodium, tamponné à $\text{pH} = 7,3$ par le bicarbonate de sodium. Le dithionite de sodium pose problème car il est assez contaminé en métaux traces; cependant, l'effet est limité pour les sols fortement contaminés. Il manque également de spécificité ce qui peut entraîner une surestimation des valeurs (Gommy, 1997).

De même que pour l'extraction de la fraction « réductible », celle de la fraction « oxydable » peut être réalisée à l'aide de différents réactifs combinés à d'autres produits et dans des conditions variables selon l'objectif attendu. Les principaux réactifs utilisés sont l'eau oxygénée, l'hypochlorite de sodium, la soude et le pyrophosphate de sodium. L'utilisation de l'eau oxygénée et de l'hypochlorite de sodium repose sur la destruction de la matière organique par oxydation. Le pouvoir oxydant de ces réactifs permet en fait d'accéder à la totalité des composés oxydables présents dans un sol ou un sédiment. La soude et le pyrophosphate sont quant à eux utilisés pour solubiliser les acides humiques et fulviques. Dans le cas du pyrophosphate, les anions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ interagissent avec les cations liés à la matière organique pour former des précipités insolubles ou des complexes métalliques solubles. La présence de cations Na^+ permet la formation de sels solubles avec la matière organique. Dans le cas d'une étude portant en particulier sur les substances humiques et non sur la fraction oxydable, l'utilisation de la soude ou du pyrophosphate de sodium s'avère plus appropriée. Cependant, le pyrophosphate est un complexant fort qui va également mettre en solution certaines formes minérales oxydées ce qui représente une limitation de la méthode (Pickering, 1986).

De manière générale, l'utilisation d'extractions chimiques sélectives dans le but de déterminer la spéciation dans un sol ou un sédiment présente plusieurs limites. Ces extractions permettent d'approcher la mobilité des éléments mais ne permettent pas d'obtenir des informations en termes d'intensité et de cinétique du relargage. D'autre part, les résultats obtenus sont influencés par les caractéristiques intrinsèques (pH , teneur en ions majeurs, niveau de la contamination. . .) du matériau étudié (Kim and McBride, 2006). Le manque de sélectivité est largement reconnu et l'application de ce type de méthodes ne permet pas d'obtenir des informations précises sur les phases porteuses des éléments traces métalliques. Cependant, ces méthodes peuvent s'avérer très utiles dans le cadre d'une étude comparative sur un même matériau subissant des prétraitements différents. En effet, dans ce cas, ce sont les variations des quantités extraites par chaque réactif qui seront recherchées et non une quantité précise d'éléments extraits.

Les méthodes chimiques permettent donc d'approcher une évolution dans le temps de la mobilité des métaux et des métalloïdes. Elles sont fréquemment complétées par des

méthodes d'analyses physiques qui permettent d'identifier plus précisément les phases porteuses des éléments traces métalliques à un instant donné (Isaure et al., 2002; Tack et al., 2006; Cappuyens et al., 2007).

1.7.2.2 Caractérisation par voies physiques

Contrairement aux méthodes chimiques, les méthodes physiques permettent de fournir directement des informations sur les interactions entre les métaux et les phases constitutives des sols ou des sédiments. Il existe un grand nombre de méthodes physiques qui peuvent être globales permettant d'obtenir une information moyenne de l'échantillon ou localisées permettant d'obtenir des informations de l'ordre du micron cube. Au vu de leur nombre important, nous ne détaillerons ici que les méthodes ayant un intérêt particulier pour notre étude ou ayant été utilisées en particulier sur des matrices sédimentaires.

La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer l'ordre à longue distance dans une structure de solide cristallisé grâce à l'analyse des positions atomiques, des longueurs et des angles des liaisons interatomiques dans le monocristal. Les rayons X sont produits par bombardement électronique d'une anode métallique et un monochromateur en quartz permet de sélectionner les raies les plus intenses. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d\sin\theta \tag{1.1}$$

Avec, λ = longueur d'onde de la source (nm)

d = espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (Å)

θ = angle entre le faisceau incident et le réseau plan (°)

Pour une source de longueur d'onde λ donnée, le balayage selon un angle d'incidence θ d'un échantillon informe sur tous les espaces réticulaires (d) de cet échantillon. Il est alors possible d'identifier l'échantillon par comparaison avec des minéraux dont la structure est connue. Expérimentalement, on obtient un diagramme constitué de pics de diffraction dont la position indique l'angle 2θ . L'aire mesurée au dessus de la ligne de bruit de fond représente l'intensité qui est proportionnelle au nombre de photons mesurés et donc au nombre de plans d'atomes diffractants.

La limite de cette technique est qu'elle ne fournit qu'une vue globale et moyenne de la

structure d'un échantillon. Elle ne permet d'identifier que les minéraux cristallisés et les phases majoritaires. Elle manque de sensibilité pour les phases mal cristallisées et les phases adsorbées. La limite de détection est d'environ 1 % à 5 % massique d'une phase cristallisée. Les teneurs en métaux dans les sédiments atteignent rarement ces teneurs. De ce fait, des techniques de séparation (taille des particules, densité, propriété magnétiques) sont généralement utilisées pour préconcentrer les phases porteuses (D'Amore et al., 2005). La DRX est fréquemment utilisée sur des sédiments contaminés en tant que première approche lors de la caractérisation des phases porteuses des métaux et métalloïdes. Après un fractionnement densimétrique, Isaure (2001) parvient à identifier plusieurs minéraux de zinc (spharélite, zincite, willémité) et de Plomb (cérussite et galène) sur un sédiment fluvial, contaminé en métaux, fraîchement excavé.

La microscopie électronique à balayage

Un MEB est constitué d'une enceinte sous vide, d'un canon à électron qui permet l'obtention d'un faisceau incident d'électrons accélérés et d'un ensemble de détecteurs.

Les informations obtenues se présentent sous forme d'images lumineuses qui résultent de l'interaction entre le faisceau d'électron et l'échantillon analysé.

Cette interaction provoque l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence. Les *électrons secondaires* sont des électrons éjectés des atomes de l'échantillon par les électrons incidents. Leur énergie est moindre que celle des électrons incidents et ils fournissent des informations sur la topographie de l'échantillon étudié (rugosité de la surface, présence de dépôts ou d'inclusions...). Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome celui-ci devient excité. Lors de son retour à l'état fondamental, il libère de l'énergie, notamment sous forme de *rayons X*. Un spectre discret de raies X dont les longueurs d'ondes et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité est alors obtenu. Les émissions X permettent de déterminer quantitativement la composition chimique de l'échantillon. Les *électrons rétrodiffusés* résultent de la modification de la trajectoire des électrons incidents sans modification de leur énergie. Ils fournissent des informations qualitatives sur la nature chimique des éléments présents à la surface de l'échantillon. La détection des électrons rétrodiffusés et secondaires est assurée par un photomultiplicateur. Celle des photons X est rendue possible grâce à un détecteur dispersif en énergie (EDS).

La microscopie électronique à balayage permet d'explorer de nombreuses propriétés locales d'un échantillon solide telles que la topographie, la composition chimique ou les propriétés structurales.

Dans un MEB classique, la préparation des échantillons consiste essentiellement à les rendre conducteurs en les recouvrant d'une matrice à base de carbone ou d'or. Ceci afin d'évacuer l'excès de charge piégé au sein de l'échantillon suite au bombardement

continu. Le dépôt de ce matériau conducteur peut engendrer des artefacts et affecter l'interprétation des images. L'utilisation d'un MEB environnemental permet de palier à cette contrainte. La chambre où est placé l'échantillon est chargée en vapeur d'eau. Les molécules d'eau entrent en collision avec les électrons émis par l'échantillon provoquant la libération d'électrons libres. Les ions positifs (H_2O^+) liés à cette ionisation neutralisent l'excès de charge de l'échantillon qui peut alors être analysé en l'état. La microanalyse X possède une résolution spatiale élevée ($< 1 \mu m$) et permet une analyse multi-éléments. De plus c'est une technique non destructive qui permet une caractérisation chimique et texturale de l'échantillon. Cependant, un certain nombre de paramètres ne peuvent pas être observés tels que les degrés d'oxydation, les isotopes ainsi que les éléments légers dont le numéro atomique est inférieur à celui du carbone.

L'analyse par MEB-EDS permet de mettre en évidence des associations géochimiques existantes entre composés des sédiments et métaux. Isaure (2001) identifie après fractionnement granulométrique de sédiments frais contaminés en métaux des associations Zn/S, Zn/S/Fe et Zn/Fe. Les associations entre Fe et S sont parfois dans un rapport laissant supposer la présence de pyrite. Panfili (2004) a analysé par MEB-EDS des lames minces du système racinaire de plantes cultivées pendant plusieurs mois sur des sédiments contaminés en Pb et Zn notamment. Il identifie des associations Mn/Zn et Mn/Pb au sein de grains racinaires, qui seront identifiés plus tard comme des grains de birnessite, grâce à l'utilisation de la spectroscopie EXAFS résolue dans l'espace (quelques μm) appliquée sur ces zones repérées au microscope électronique.

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

La spectroscopie EXAFS repose sur le principe de l'absorption des rayons X. Un rayonnement X très énergétique est utilisé pour exciter sélectivement un élément donné d'un échantillon. Le signal obtenu est principalement fonction de la nature des atomes voisins de l'atome cible, de leur nombre et de leur distance à l'atome cible. Cette technique permet donc de sonder et de déterminer spécifiquement l'environnement moléculaire de l'élément étudié. Le signal obtenu est moyenné sur toutes les formes de l'élément cible présentes dans le volume de l'échantillon étudié. L'EXAFS constitue donc au sein du volume étudié une technique de spéciation globale à l'échelle moléculaire.

Cette technique présente une bonne sélectivité grâce à des spectres d'absorption bien distincts et est peu sensible à la matrice hôte. De plus la limite de détection est comprise entre 0,03 % et 0,05 % en masse. Les informations obtenues ne concernent que les 3 ou 4 premières couches atomiques, ceci représente un avantage pour l'étude des composés mal cristallisés qui possèdent un ordre à courte distance (oxydes amorphes). Cependant la spectroscopie EXAFS manque de sensibilité vis-à-vis des phases minoritaires et de résolution spatiale (la surface d'analyse est de quelques centaines de μm). Il est possible

d'accroître la sensibilité de l'EXAFS vis-à-vis des phases minoritaires en utilisant un faisceau X résolu latéralement, on parle alors de μ EXAFS.

Il existe de nombreux exemples d'utilisation de l'EXAFS pour l'étude de la spéciation des métaux dans les sols ou les sédiments contaminés (Manceau et al., 2002b; Isaure, 2001; Panfili, 2004). Lors d'une étude de la phytostabilisation sur des sédiments de curage fluviaux fortement contaminés en Zn ($4700\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Panfili (2004) utilise le μ EXAFS pour identifier les phases porteuses de Zinc après deux ans d'expérience en mésocosmes. Il identifie comme phases majoritaires la spharélite (ZnS), une ferrihydrite zincifère, de l'hydrotalcite zincifère ainsi qu'un phyllosilicate fortement substitué en Zn pouvant être attribué à une néoformation.

La spectroscopie infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Pour qu'il y ait cette interaction, la fréquence de la source lumineuse doit être la même que celle de la vibration de la liaison. La composante électrique de l'onde peut alors transmettre son énergie à la liaison. Il y a donc absorption uniquement en présence de molécules polaires. Les molécules apolaires telles que O_2 pour lesquelles il n'y a aucune absorption sont dites transparentes. Un rayonnement infrarouge est envoyé sur l'échantillon, les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités d'absorption sont mesurées; les spectres obtenus présentent l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde. La spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF) correspond à l'ajout d'un interféromètre, généralement de type Michelson, entre la source et l'échantillon. Ceci permet l'analyse simultanée de toute la bande spectrale. De plus, l'IRTF présente une meilleure sensibilité que la spectroscopie d'absorption infrarouge classique grâce à une meilleure résolution en longueur d'ondes.

La spectrométrie IRTF peut également être complétée par un accessoire de réflexion totale atténuée (ATR). Cette technique fournit des informations qualitatives et quantitatives. Elle est non destructive et permet d'analyser les matériaux organiques et inorganiques. Elle est particulièrement adaptée pour l'analyse de molécules adsorbées sur un substrat car les modifications de vibrations observées fourniront des informations sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé. Par contre, son utilisation n'est efficace que lorsque les quantités adsorbées sont relativement élevées.

La spectroscopie infrarouge est fréquemment utilisée dans l'étude de l'interaction entre métaux et substances humiques. (Dupuy and Douay, 2001) ont pu déduire de l'observation des perturbations sur des spectres IRTF de substances humiques en présence de métaux une complexation préférentielle du Pb par les fonctions salicylates.

La spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer ou résonance gamma nucléaire repose sur l'observation dans les solides de l'absorption sans recul de photons γ . Un noyau émetteur excité suite à une décroissance radioactive émet un rayonnement γ lors de son retour à l'état fondamental. L'émission de ce rayonnement γ va induire la transition opposée d'un autre noyau initialement à l'état fondamental. Cet effet n'est possible que lorsque les noyaux émetteurs et absorbeurs appartiennent à des solides. L'énergie de recul est alors transférée à l'ensemble du solide. Généralement, la source radioactive nécessaire à l'émission du rayonnement est l'isotope ^{57}Fe .

Le type de données recueillies fournit des renseignements sur l'état de valence des atomes, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins, leur position dans le réseau cristallin. Cependant, la technique Mössbauer ne s'applique qu'à l'état solide de la matière et est limitée à un certain nombre d'isotopes de certains éléments.

Cette technique est fréquemment utilisée pour l'étude des états d'oxydation du fer, plus particulièrement des oxyhydroxydes de fer (Trolard et al., 1997; Loyaux-Lawniczak, 1999; Komlos et al., 2007; Mitsunobu et al., 2008). Feder et al. (2005) ont suivi les variations du ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ au sein de fougérites présentes dans un gley (sol hydromorphe) grâce à un spectromètre Mössbauer de terrain. Ils ont pu mettre en évidence les variations, parfois sur quelques jours, des proportions $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ au sein du minéral en fonction des fluctuations du niveau de la nappe.

Loyaux-Lawniczak (1999) a utilisé la spectrométrie Mössbauer pour étudier l'effet des ions chromates sur l'oxydation du Fe^{2+} au sein de différents oxyhydroxydes de fer synthétiques (hydroxydes ferreux, rouilles vertes sulfatées, rouilles vertes chlorurées). Cette technique lui a permis d'identifier les transformations de ces oxyhydroxydes de fer en présence de Cr^{VI} . Elle met en évidence, par exemple, la formation de goethite ($\delta - \text{FeOOH}$) substituée en Cr lorsque les hydroxydes ferreux sont mis en contact avec des ions chromates.

1.8 Conclusions de la revue bibliographique

La problématique de gestion des terrains de dépôt de sédiments de curage contaminés en éléments traces métalliques présente des enjeux importants. Les gestionnaires des voies navigables sont face à des terrains de dépôts anciens qui ont été mis en place sans prise en compte de leur impact environnemental. Ces types de dépôts sont nombreux et nécessitent aujourd'hui d'être sécurisés. Dans la région Nord-Pas de Calais, ce sont 180 sites qui sont concernés. D'autre part, les volumes de sédiments à curer dans les prochaines années sont conséquents. Dans le Nord-Pas de Calais, ce volume est estimé à 6.3 millions de m^3 pour les 15 prochaines années dont 55 % concernent des sédiments dont le niveau de contamination nécessite une prise en charge spécifique. La gestion de ces volumes de matériaux, qu'elle

1.8 Conclusions de la revue bibliographique

soit classique par mise en dépôt ou que l'on envisage une filière de valorisation, comporte une étape transitoire ou pérenne de mise à terre et ressuyage qui pose la question de son impact environnemental.

L'impact d'un dépôt de sédiments de curage en terme de relargage de métaux va dépendre de la spéciation de ces derniers. La détermination de la spéciation des métaux et métalloïdes va pouvoir se faire par voies chimiques ou physiques. La revue bibliographique a permis de constater que les extractions chimiques ne permettent pas d'accéder à des informations sur les types de liaisons entre les métaux et les constituants des sédiments mais renseignent sur les pools de métaux mobilisés dans des conditions précises (oxydation, acidification, réduction...). Elles présentent de ce fait un intérêt particulier lors du suivi d'une évolution où ce sont les variations de ces pools de métaux qui sont recherchées.

Les méthodes physiques permettent d'obtenir des informations sur les interactions entre les métaux et les constituants des sédiments. Un suivi précis de l'état du Fe au sein de la matrice solide, par exemple, peut être réalisé par spectroscopie Mössbauer, technique qui permet de déterminer l'état d'oxydation des atomes de fer. Cette technique est cependant peu utilisée sur des matrices naturelles telles que les sédiments, la multiplicité de composés ferreux ou ferriques différents rendant l'analyse complexe. Généralement, les méthodes physiques présentent des limites en termes de limite de détection lorsqu'elles sont globales, visant à obtenir une information moyenne sur un échantillon. L'augmentation des limites de détection passe généralement par l'utilisation de techniques fournissant des informations localisées qui présentent alors une limite en termes de surface analysée.

La spéciation des métaux et métalloïdes évolue entre un sédiment frais et un sédiment mis à terre. En conditions anoxiques, les sulfures métalliques sont les phases métalliques prépondérantes alors que dans un sédiment mis en dépôt leur proportion diminue au profit de phases plus labiles. Dans des sédiments de la région, plusieurs phases formées suite au vieillissement de matrices sédimentaires ont été identifiées : des oxyhydroxydes de fer enrichis en Zn (Isaure, 2001), du Zn et du Cd associés à des phosphates (Panfili, 2004; Huguet, 2009), du Cd associé à des acides organiques (Huguet, 2009). Les mécanismes responsables des changements de spéciation et de la mobilité des métaux sont multiples et dépendants des conditions bio-physico-chimiques du milieu : l'oxydation d'un sédiment initialement frais va provoquer l'oxydation des sulfures métalliques (Calmano et al., 1993; Isaure, 2001; Cappuyens, 2004), les variations du potentiel d'oxydoréduction vont provoquer une augmentation de la cristallinité des oxyhydroxydes de fer (Thompson et al., 2006; Contin et al., 2007, 2008), les alternances saisonnières vont provoquer des variations des proportions de métaux associés à la matière-organique (Piou et al., 2009). Les dépôts de sédiments sont des milieux insaturés au sein desquels les paramètres physico-chimiques varient dans le temps. Or, il existe peu d'études sur les cinétiques et les mécanismes

prépondérants responsables de la mobilité des métaux selon l'état de vieillissement des sédiments. Piou et al. (2009) ont observé en conditions de terrain une variation cyclique des concentrations de métaux associés aux compartiments réductibles et oxydables de dépôts de sédiments de curage anciens. Cependant, le travail en conditions de terrain, sans contrôle sur les conditions imposées, a rendu difficile l'identification des mécanismes responsables de ces changements. Du Laing et al. (2007) ont travaillé au laboratoire sur l'influence du régime hydrique imposé à des sédiments anciens sur la mobilité des métaux. Les auteurs observent des variations cycliques des concentrations de métaux en solution en fonction des protocoles appliqués mais ne peuvent identifier des mécanismes géochimiques du fait de l'absence de données sur l'évolution de la phase solide. Tack et al. (2006) ont tenté de suivre en parallèle l'évolution des phases liquides et solides de matrices sédimentaires anciennes subissant des cycles d'humidification-séchage pour appréhender le rôle des oxyhydroxydes de Fe dans la mobilisation des ETM. Ils ont observé des variations de la mise en solution des métaux mais n'ont pas observé de changement de la phase solide, et plus particulièrement de l'état cristallographique des oxyhydroxydes. Ils attribuent, en partie, ce résultat au fait que les échantillons sont ramenés à une humidité correspondant à leur capacité de rétention, pouvant entraîner la réduction d'oxyhydroxydes fraîchement précipités.

Au vu de la littérature, le suivi de l'évolution du potentiel de métaux mobilisable au cours du vieillissement d'un sédiment doit passer par : un contrôle des conditions imposées, une investigation sur la phase solide pour définir plus précisément les paramètres responsables de la mobilisation des métaux mais aussi par la mise au point d'une méthodologie adaptés (moment de prélèvements des échantillons, prétraitement des échantillons. . .).

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1	Présentation du travail	48
2.2	Les sédiments étudiés	49
2.3	Caractérisations et analyses sur phases liquides	55
2.4	Caractérisation de la phase solide	57

2.1 Présentation du travail

L'objectif de la thèse est d'évaluer l'évolution de la mobilisation des métaux au cours du vieillissement de matrices sédimentaires afin d'en prévoir la durée et l'amplitude. L'hypothèse de travail est qu'après une première phase d'oxydation liée à l'extraction du sédiment de son milieu anoxique de fond de cours d'eau, le sédiment mis à terre est soumis à des alternances saisonnières d'humidité et d'état d'oxydation, agissant sur les phases porteuses des éléments métalliques et métalloïdes les plus sensibles. L'oxydation de la matrice sédimentaire va ainsi être responsable la stabilisation ou au contraire de la déstabilisation de certaines phases, cristallisation d'oxydes de fer, oxydation de sulfures. . . Pour reproduire ces phénomènes, des protocoles de simulation du vieillissement ont été mis en place au laboratoire sur des matrices sédimentaires réelles, provenant de canaux ou de sites anciens de dépôt. Les protocoles de simulation ont été basés sur des variations de l'humidité des matrices sédimentaires permettant de modifier de façon contrôlée les paramètres physico-chimiques liés à l'oxydation et la maturation du milieu. Tout au long du protocole, des extractions chimiques sélectives ont été utilisées afin de visualiser les changements des proportions de métaux dans les différents « compartiments » des sédiments.

Les effets de l'oxydation sur les phases fixatrices de métaux peuvent être rapides, et des biais expérimentaux liés au prélèvement, à la conservation et au séchage des échantillons sont à craindre. Dans la mesure où l'on cherche à mettre en évidence des phénomènes cycliques, de faible amplitude, il est important de s'assurer que la préparation des échantillons avant analyse n'engendre pas une modification de la spéciation des éléments suivis, supérieure aux phénomènes recherchés. Nous nous sommes donc penchés dans un premier temps sur l'influence du mode de préparation des échantillons sur la spéciation des métaux. Pour cela, nous avons testé différents modes de séchage afin de déterminer dans quelle mesure ils étaient susceptibles d'engendrer des changements dans la distribution des métaux.

Pour mettre en place les protocoles de simulation du vieillissement en laboratoire, il a également été nécessaire de déterminer les états d'humidité à appliquer. Pour réaliser ces choix, l'étude de la spéciation des métaux sur un site de dépôt expérimental a été réalisée. Ce site est constitué de deux parcelles où le même sédiment a été déposé il y a plus de 10 ans en conditions drainantes sur l'une et sur une membrane imperméable sur la seconde. La détermination de la spéciation des métaux au sein de ces parcelles a permis de visualiser, en plus de l'effet lié au vieillissement du dépôt, l'influence du mode de dépôt et notamment des conditions d'humidité qu'il impose à la matrice sédimentaire.

Les protocoles de simulation du vieillissement en laboratoire ont été mis en place en

2.2 Les sédiments étudiés

tenant compte des résultats obtenus suite à ces deux études. Ils ont été réalisés sur des échantillons homogènes non structurés afin de rendre l'expérience reproductible et de pouvoir maîtriser les conditions imposées. Dans un premier temps, ils ont été appliqués à un sédiment fraîchement curé. Les mécanismes de mobilisation des métaux sur ce type de matrice lors de leur mise en dépôt sont connus. Les résultats obtenus suite à l'application des protocoles de vieillissement sur le sédiment frais a donc permis de juger de la pertinence de ces protocoles. Ils ont ensuite été appliqués à une matrice sédimentaire ancienne mise en dépôt depuis plusieurs années afin de visualiser les changements qu'elle pourrait subir au cours de son vieillissement.

La dernière partie du travail a consisté à confronter les résultats obtenus sur des échantillons homogènes non structurés à ceux obtenus en conditions plus proches de celles de terrain. Pour cela, des cycles d'humidification-séchage ont été réalisés sur une colonne de sédiment reconstituée.

Certaines techniques de caractérisation et d'analyses des échantillons solides ou liquides sont utilisées de façon récurrente au cours des différentes expériences menées, les modes opératoires de ces techniques ont donc été regroupés au sein de ce chapitre. Les sites de prélèvement des matrices sédimentaires utilisées pour les différentes expériences sont également présentés dans ce chapitre.

Par contre, les protocoles inhérents à chaque expérience seront détaillés dans les chapitres suivants. De même, les modes de prélèvement, de conditionnement et le prétraitement des échantillons, si il y a, seront présentés dans les chapitres suivants.

2.2 Les sédiments étudiés

Pour réaliser les études prévues, plusieurs types de matrices sédimentaires sont nécessaires : un sédiment frais (fond de cours d'eau), et des sédiments anciens mis en dépôt dans différentes conditions.

2.2.1 Sédiment frais du canal de la Scarpe

Les sédiments frais étudiés proviennent de la Scarpe. Les sédiments provenant de ce canal sont étudiés depuis plusieurs années, par le GIS 3SP notamment, les données le concernant sont donc nombreuses (Isaure et al., 2002; Caille et al., 2003; Lors et al., 2004; Panfili et al., 2005; Zebracki, 2008; Alary and Demougeot-Renard, 2009; Huguet, 2009; Piou et al., 2009). Cette rivière, qui se prolonge en canal, est située dans le Nord-Pas de Calais dans le sous bassin versant de l'Escaut. D'une longueur de 102 km, dont 66 km canalisés, elle se compose de 3 parties (Figure 2.1) :

- La Scarpe Supérieure qui s'écoule d'Arras à Corbehem

- La Scarpe Moyenne à Douai
- La Scarpe Inférieure qui s'écoule jusqu'à Mortagne du Nord où elle se jette dans l'Escaut

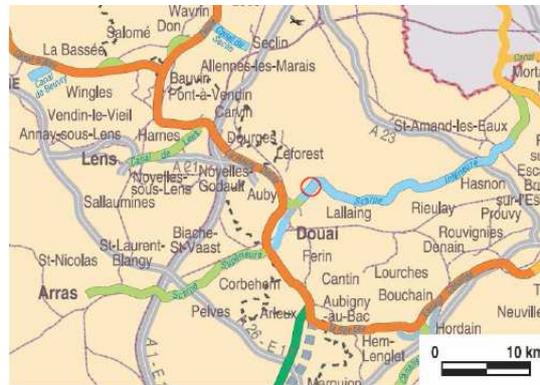


FIGURE 2.1 – Localisation du canal de la Scarpe (Adapté d'après l'Observatoire régional du transport fluvial, 2009)

La Scarpe est située dans un bassin urbain fortement industrialisé ce qui lui confère un niveau de contamination relativement élevé. Les sources de cette contamination sont nombreuses. Zebracki (2008) a identifié sur une section de la Scarpe Inférieure des rejets directs provenant d'industries ainsi que des rejets urbains (station d'épuration, eau de ruissellement du réseau routier et station de relevage). Ces rejets sont des sources de matières en suspension plus ou moins riches en métaux et métalloïdes comme nous pouvons le constater dans le tableau 2.1.

Rejets	As	Zn	Cd	Pb	Mn	Cu
STEP	66	2 574	< 4	261	226	317
Route	147	3 389	37	2 009	971	1 129
Station de relevage	< 4	5 203	< 4	254	316	446

TABLE 2.1 – Teneurs totales en éléments métaux et métalloïdes dans les MES rejetées dans une portion de la Scarpe inférieure (mg.kg^{-1}). D'après Zebracki (2008)

L'apport de contaminants suite au drainage des sols est également à prendre en compte du fait du lourd passé industriel du bassin versant qui a provoqué des contaminations relativement importantes des sols. Dans des sols prélevés aux abords d'une ancienne usine productrice de Pb, Sobanska (1999) a relevé des teneurs en Pb et Zn de $1\,060 \text{ mg.kg}^{-1}$ et 965 mg.kg^{-1} respectivement.

Enfin, les rejets atmosphériques sont également une source d'apports de MES contaminées. Pour exemple, en 2008, dans la région Nord-Pas de Calais, 10.9 t de Pb ont été rejetées

2.2 Les sédiments étudiés

Elements	Cd	Zn
Nombre de données	128	129
Moyenne (mg.kg ⁻¹)	92	3 427
Ecart-type (mg.kg ⁻¹)	94	1 970
Minimum (mg.kg ⁻¹)	2	138
Maximum (mg.kg ⁻¹)	643	9 847
Limite de détection (mg.kg ⁻¹ MS)	1	5

TABLE 2.2 – Teneurs totales en Cd et Zn rencontrées dans une portion du Canal de la Scarpe. D’après Alary and Demougeot-Renard (2009)

dans l’atmosphère par les installations industrielles ayant déclaré leurs rejets (DREAL, 2009).

Ces différentes sources sont à l’origine d’une contamination relativement élevée des sédiments du canal de la Scarpe. Contamination qui est, de plus, hétérogène. Alary and Demougeot-Renard (2009) ont réalisé des prélèvements tous les 100 m environ sur 7.7 km dans le canal de la Scarpe afin de déterminer les teneurs totales en métaux. Les résultats obtenus pour le Zn et le Cd (Figure 2.2) soulignent la forte contamination de ce sédiment vis à vis de ces éléments ainsi que l’hétérogénéité de leur distribution.

La spéciation des contaminants dans ces sédiments a également fait l’objet de plusieurs études. Isaure et al. (2002) ont identifié et quantifié les phases zincifères à l’aide de spectroscopie EXAFS sur des sédiments provenant de la Scarpe Inférieure. Huguet (2009) a quant à elle, travaillé sur les phases porteuses de Cd à l’aide d’EXAFS également. Piou (2005) a réalisé des extractions chimiques sélectives sur un sédiment frais provenant du canal de la Scarpe inférieur afin d’approcher la distribution de Zn, Cd, Cu et Pb entre les différentes phases constitutives du sédiment. Des essais de lixiviation ont également été réalisés sur ces sédiments afin de connaître les concentrations en métaux mobilisables (Caille et al., 2003; Lors et al., 2004).

Ce sédiment présente donc un niveau de contamination élevé facilitant les expériences en laboratoire (limite de détection) ainsi que l’avantage d’être bien caractérisé. C’est pour ces différentes raisons que nous avons choisi de travailler sur cette matrice sédimentaire pour cette étude.

Les sédiments étudiés ont été prélevés au niveau de la commune de Râche, au Nord Est de Douai, dans la Scarpe Inférieure depuis une avancée bétonnée surplombant le canal (environ 2 m au dessus du niveau de l’eau, avancée d’environ 1 m 50 par rapport à la berge).

2.2.2 Sédiments mis en dépôt de Lallaing

Dans l'objectif d'approcher l'influence des conditions de dépôt sur l'évolution de la contamination nous avons choisi de travailler sur un site de dépôt expérimental. Ce site est constitué de deux parcelles distinctes et situé sur la Commune de Lallaing en bordure de la Scarpe (Figure 2.1).

Ce site à été choisi pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le même sédiment y a été déposé simultanément dans des conditions différentes (drainage et hydromorphie), ce qui constitue un outil de travail rare. Il a été mis en place en juillet 1997 dans le cadre de la thèse de Isaure (2001). Le site a été équipé d'outils nécessaires à la réalisation d'un suivi de l'évolution des phases aqueuses et solides sur le long terme en fonction de conditions de dépôt différentes. Chacune des parcelles a une superficie d'environ 50 m² et une profondeur de sédiment d'environ 40 cm (Figure 2.2). Les sédiments qui y ont été déposés proviennent du Canal de la Scarpe.

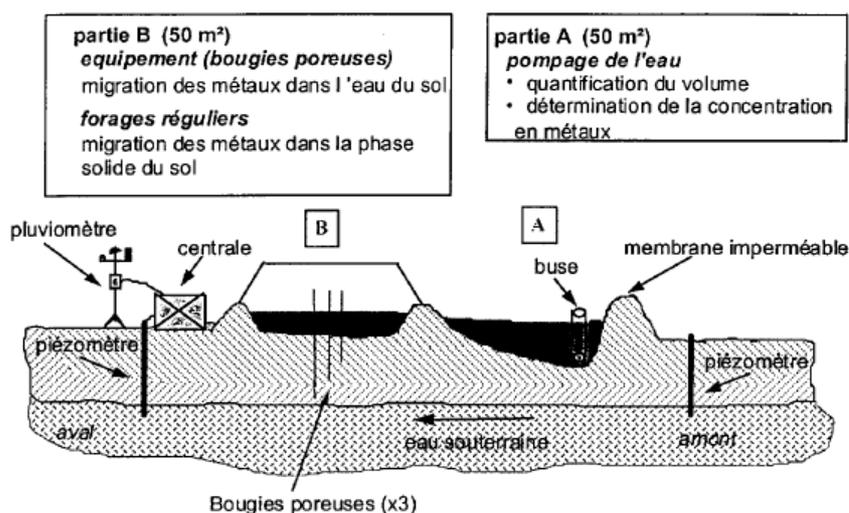


FIGURE 2.2 – Schéma représentatif des parcelles expérimentales mises en place à Lallaing (Isaure, 2001)

Au niveau de la parcelle drainée, les sédiments ont été déposés directement sur un sol agricole perméable alors que dans l'autre parcelle, les sédiments ont été déposés sur un liner (SIPLAST, hydronap 1 mm) avec une couche drainante (Griltex) afin de récupérer la totalité des eaux de lixiviation du sédiment (Isaure, 2001). Les deux parcelles présentent une végétation dense qui s'est installée spontanément. Du fait de la présence de la membrane imperméable, la parcelle sur liner présente une hydromorphie quasi permanente (Figure 2.3).

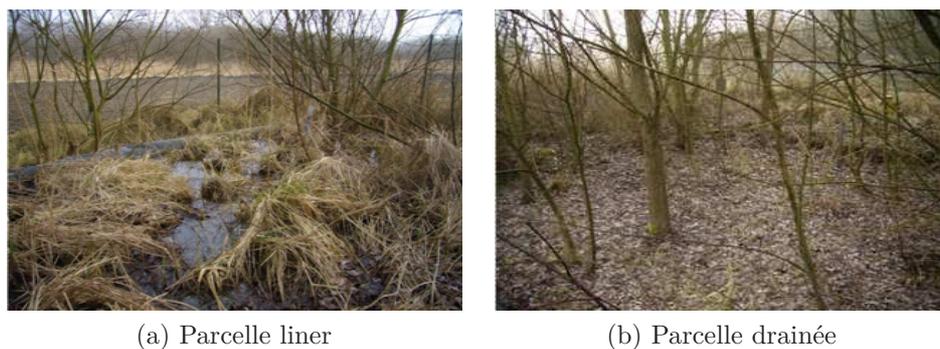


FIGURE 2.3 – Parcelles du site de dépôt expérimental de Lallaing

Ce site a de plus été suivi depuis sa mise en place. Beaucoup de données sont disponibles sur ce site et permettent de visualiser son évolution au cours du temps. Ainsi, un suivi des eaux de drainage à été réalisé pendant plusieurs années suite à la mise en dépôt (Vauléon et al., 2001; Isaure, 2001). L'évolution de la spéciation du Zn a été approchée par EXAFS (Isaure, 2001). Lions (2004) a réalisé des essais de lixiviation en batch, en cascade ainsi que des essais de perco-lixiviation à l'eau fournissant des informations sur le potentiel mobilisable du sédiment plusieurs années après son dépôt. L'évolution au cours des saisons de la spéciation des métaux à été réalisée par (Piou, 2005). Tous ces travaux ont permis de suivre le fonctionnement du dépôt sur le long terme et constituent une base de données riche pour les travaux ultérieurs.

Le site de dépôt expérimental de Lallaing est de taille restreinte et les quantités de sédiments qui y ont été déposées sont limitées. Des prélèvements volumineux sont donc à éviter afin de préserver le site pour pouvoir continuer son suivi au cours du temps. Les sédiments provenant du site de dépôt de Lallaing ont donc été utilisés uniquement pour l'étude de l'influence des conditions de dépôts et du mode de séchage des échantillons. Nous avons cherché un second site de dépôt ancien pour réaliser les expériences de vieillissement en laboratoire qui nécessitent des quantités de sédiments non négligeables.

2.2.3 Sédiments mis en dépôt de Courrières-les-Lens

Pour réaliser les essais de simulation de vieillissement au laboratoire, des investigations ont été menées afin de trouver un dépôt sédimentaire relativement ancien (au moins 2 ans) et présentant des concentrations en Cd et Zn relativement élevées.

L'âge du site est important puisque durant les premières années de dépôt a lieu une phase d'oxydation intense dont les mécanismes sont connus et nous cherchons ici à approcher les mécanismes ayant lieu après cette première phase. Le Zn et le Cd sont des éléments facilement mobilisables qui subissent des changements importants avec le temps de dépôt et présentent un intérêt majeur pour notre étude.

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet interreg France-Wallonie, le projet GEDSET (GEstion Durable des SEDiments Transfrontaliers). Nous avons donc initialement cherché un dépôt sédimentaire Belge afin d'intégrer au mieux ce travail dans le projet. En Belgique, les sédiments sont stockés dans des centres de regroupements techniques (CRT) après curage et en attendant le choix d'un traitement (mise en dépôt à long terme, dépollution...) et sont classés selon la réglementation belge en deux catégories : A (non contaminés) et B (contaminés). Lors de ce travail, le seul CRT en Wallonie contenant des sédiments de type B était situé à St Ghislain. Une visite du site a été réalisée en février 2009 afin de consulter les archives et de réaliser des prélèvements pour une première caractérisation. Le centre est constitué de 5 bassins contenant chacun plusieurs andains de sédiments de provenances et d'âges différents. La consultation des archives du site nous a permis de nous focaliser sur le bassin présentant le niveau de contamination le plus élevé. 5 prélèvements composites ont été réalisés à l'aide d'une pelle à main sur chaque andain présent dans ce bassin. De retour au laboratoire, les échantillons ont été séchés, broyés et tamisés à 100 μm pour déterminer la teneur en métaux. Les concentrations en métaux mesurées (Tableau 2.3) n'ont pas permis de retenir ce site de dépôt, en effet les concentrations en Cd étaient inférieures à 5 mg.kg^{-1} .

Un site de dépôt de sédiments de curage a alors été cherché en France dans le Nord-Pas de Calais. Pour cela, les fiches descriptives des 180 sites de dépôts des Voies Navigables de France présents dans la région Nord-Pas de Calais ont été consultées. Deux sites ont été retenus au vu de leur âge en terme de temps de dépôt et des métaux rencontrés : le premier situé sur la commune de Flers-en-Escrebieux et le second sur la commune de Courrières-les-Lens.

Le site de dépôt de Flers-en-Escrebieux est situé le long du canal de la Haute Deûle face à l'usine Umicore sur la rive opposée. Les derniers dépôts réalisés sur ce site datent de 2001 et concernent des sédiments du canal de la Scarpe. Des prélèvements ont été réalisés en mars 2009 en vue de doser les métaux et éléments majeurs, 5 prélèvements composites ont été réalisés sur le site. De retour au laboratoire, les échantillons ont été séchés, broyés et puis tamisés à 100 μm et minéralisés. Les concentrations en Cd dans ce sédiment étant trop faibles (inférieures à 5 mg.kg^{-1}) (Tableau 2.3), le site n'a pas été retenu pour cette étude.

Des investigations ont ensuite été menées sur le site TD76 des Voies Navigables de France situé à Courrières-les-Lens (Figure 2.4). Les sédiments qui ont été déposés sur ce site proviennent du canal de Lens et les derniers dépôts réalisés datent de 2000. Le site est situé en bordure du canal de la haute Deûle sur une superficie d'environ 27 500 m^2 et est recouvert d'une végétation dense. Des relevés des teneurs totales en éléments majeurs et métaux ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X portable. Les teneurs

2.3 Caractérisations et analyses sur phases liquides

Elements	Teneurs pseudo totales (mg.kg ⁻¹ MS)	
	CRT	Flers en Escrebieux
Al	12 472 ± 1 101	15 835 ± 2 938
Ca	19 880 ± 610	74 700 ± 7 799
Fe	16 260 ± 450	16 045 ± 1 786
Mg	2 211 ± 110	3 358 ± 332
P	1 311 ± 136	1 692 ± 252
Cd	< 5	< 5
Cu	27 ± 1.3	158 ± 51
Mn	264 ± 13	309 ± 39
Pb	64 ± 2.3	311 ± 60
Zn	267 ± 12	1 040 ± 237

TABLE 2.3 – Teneurs pseudo-totales ± écart type (mg.kg⁻¹ MS, 5 prélèvements composites) en métaux et majeurs dans les sédiments du CRT de Saint-Ghislain et de Flers-en-Escrebieux

maximales relevés en Cd et Zn sur le site étant de l'ordre de 100 mg.kg⁻¹ et 1 000 mg.kg⁻¹ respectivement, ce site a été choisi pour les essais de simulation de vieillissement. Cette première caractérisation du site a de plus permis de définir plus précisément les zones les plus contaminées pour les prélèvements en vue des expériences en laboratoire.



FIGURE 2.4 – Localisation du site TD76

2.3 Caractérisations et analyses sur phases liquides

2.3.1 Mesure du pH, du Eh, de la conductivité et de la température

Les pH des solutions ont été déterminés à l'aide d'une électrode de pH de référence Ag/AgCl. Une électrode platine a été utilisée pour les mesures de potentiel d'oxydo-

réduction et la conductivité et la température des solutions ont été acquises avec une cellule combinée température/conductivité de constante $K = 1 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.2 Dosage des éléments totaux

Le dosage des éléments totaux en solution a été réalisé par ICP-AES (Varian 720 ES) sur des échantillons liquides préalablement acidifiés à un pH inférieur à 2. Les échantillons liquides sont injectés sous forme de nébulisats dans un plasma d'argon. L'ensemble des atomes est alors excité et leur retour à l'état fondamental entraîne une émission de lumière, chaque longueur d'onde étant caractéristique d'un élément. Le détecteur de l'appareil mesure alors des pics d'intensité aux longueurs d'ondes des éléments dosés, les aires de ces pics étant proportionnelles aux concentrations des éléments. Le principal avantage de l'ICP-AES est qu'il permet un dosage multi-éléments.

Certaines solutions à analyser sont obtenues après des extractions à l'aide de réactifs spécifiques. Ces réactifs peuvent entraîner des biais sur les résultats obtenus par ICP-AES du fait de leur concentration en certains éléments. Afin d'éviter cela, les solutions utilisées pour l'étalonnage de l'ICP-AES ont systématiquement été préparées dans les mêmes matrices que les échantillons analysés.

2.3.3 Mesure du carbone organique et inorganique dissous

Les teneurs en carbone inorganique et organique dissous sont déterminées à l'aide d'un COTmètre (Schimadzu TOC-SSM 5000A). Le dosage du carbone organique est fait après acidification (HCl 2 M) et bullage des échantillons. Ne reste alors en solution que le carbone organique non purgeable. Les échantillons sont ensuite injectés dans un four à 680 °C. Les quantités de CO₂ dégagées sont dosées à l'aide d'un détecteur infrarouge et ramenées à une concentration de carbone massique à l'aide de courbes d'étalonnage. Le dosage du carbone inorganique dissous repose sur le même principe. Cependant, les échantillons sont directement injectés dans un réacteur contenant de l'acide phosphorique afin que seul le carbone inorganique soit transformé CO₂. Initialement, les teneurs en carbone organique dissous ont été calculées par soustraction des teneurs en carbone inorganique dissous aux teneurs en carbone total. Cette méthode a ensuite été abandonnée au profit d'une mesure directe des teneurs en carbone organique (par acidification et bullage) car elle était susceptible de fournir des résultats négatifs (carbone inorganique > carbone total).

2.3.4 Dosage des anions

Le dosage des anions a été réalisé à l'aide d'un chromatographe ionique (Dionex ICS 3000). Les échantillons liquides sont entraînés avec un éluant (mélange Na₂CO₃/N₂HCO₃) sur

une résine échange d'ions (colonne AS4A) permettant de séparer les anions des cations qui sont ensuite dosés par conductimétrie.

2.4 Caractérisation de la phase solide

2.4.1 Mesure du pH de l'eau porale

Le pH des sédiments est mesuré sur une suspension de sédiment dans de l'eau ultra pure selon un rapport massique liquide/solide de 5 (norme AFNOR NF ISO 10390). 5 g équivalent poids sec de sédiment humide sont mis en solution dans 25 mL d'eau ultra pure. La suspension est agitée à l'aide d'un barreau aimanté pendant 15 min puis laissée au repos pendant 2 H. La suspension est de nouveau agitée énergiquement juste avant la prise de mesure.

2.4.2 Mesure de la capacité d'échange cationique

Les mesures de CEC ont été réalisées au laboratoire d'analyse des sols de l'INRA d'Arras selon la méthode de Metson (1956) (Norme AFNOR NF X31 130). Cette méthode comprend trois étapes et est réalisée sur le sédiment préalablement séché et tamisé à 2 mm.

Dans un premier temps, l'échantillon est saturé en ions ammonium par percolations successives d'une solution d'acétate d'ammonium 1 M. Le pouvoir tampon de cette solution permet d'amener le pH à environ 7. L'excès d'ions ammonium est ensuite éliminé par percolation d'alcool éthylique puis les ions ammonium sont échangés par une solution de chlorure de sodium 1 M et dosés par spectrophotométrie. La CEC est exprimée en centimoles de charges positives par kg de sédiments.

2.4.2.1 Granulométrie

La répartition granulométrique des sédiments a été déterminée au laboratoire d'analyses des sols de l'INRA d'Arras selon la norme NF X 31-107. Les proportions des classes de particules suivantes sont déterminées :

- Argiles : $< 2 \mu\text{m}$
- Limons fins : $< 2/20 \mu\text{m}$
- Limons grossiers : $< 20/50 \mu\text{m}$
- Sables fins : 0.050 mm à 0.200 mm
- Sables grossiers 0.200 mm à 2 mm

La prise d'essai est d'environ 10 g de sédiment préalablement séchés et tamisés à 2 mm et débarrassés de la matière organique qu'ils contiennent par traitement à l'eau oxygé-

née. La fraction supérieure à 200 μm est récupérée par tamisage. Les échantillons sont ensuite mis en suspension dans de l'eau déminéralisée et passés rapidement aux ultra sons pour permettre la dispersion des particules. Les fractions limons grossiers : < 20/50 μm , limons fins : < 2/20 μm et argiles : < 2 μm sont déterminées au moyen de 3 prélèvements successifs dans une suspension de sédiment en cours de sédimentation. La fraction des sables fins est séparée par passage sur tamis de 50 μm et sous courant d'eau de la suspension après prélèvements des fractions fines. Les pesées après évaporation et séchage des fractions prélevées permettent de déterminer les proportions des différentes classes granulométriques.

2.4.3 Mise en solution pour dosage des éléments totaux

La mise en solution des échantillons solides afin de doser les teneurs totales en métaux et majeurs est réalisée par digestion acide assistée par micro onde (CEM μwaves MARS 5). 0,25 g de sédiment séché, broyé et tamisé à 100 μm sont humidifiés avec 0,5 mL d'eau ultrapure puis mise en contact avec 4 mL d'eau régale dans des réacteurs en téflon. Les réacteurs sont placés dans le four et subissent une montée en température jusqu'à 180 °C en 15 min puis un palier à 180 °C pendant 20 min. Les minéralisats sont ensuite filtrés à 0.45 μm sur des filtres sans cendres et amenés à 100 mL avec de l'eau ultra pure puis stockés en chambre froide jusqu'à analyse par ICP-AES. La gamme d'étalonnage pour le dosage par ICP AES est préparée dans de l'eau acidifiée à 4 % avec de l' HNO_3 hyperpur.

2.4.4 Détermination des phases cristallisées

La détermination des phases majeures a été réalisée sur les sédiments initiaux par diffraction des rayons X (DRX Bruker D8) sur le sédiment préalablement séché et broyé finement.

2.4.5 Essais de lixiviation, essais de désorption cinétique

Les essais de mise à l'équilibre ont été adaptés selon la norme AFNOR XP ISO/TS 21268-2. 90 g équivalents sec de sédiment humide sont mis en contact avec de l'eau à 0,001 M de chlorure de calcium en respectant un rapport massique liquide / solide de 10. Le mélange est agité par retournement à 8 trs/min durant 24 H puis centrifugé 30 min à 20 000 x g. Sont ensuite mesurés sur l'éluat : pH, conductivité, Eh, carbone inorganique et organique dissous, teneurs pseudo totales en métaux, métalloïdes et éléments majeurs, teneurs en nitrate, phosphate et sulfates. Dans la norme, la durée de contact entre phase solide et liquide pour atteindre l'équilibre est de 24 H. Les travaux réalisés par (Lions, 2004) ont mis en évidence que ce temps de contact ne suffit pas à atteindre un équilibre apparent

2.4 Caractérisation de la phase solide

entre phase solide et liquide. De ce fait, des essais préliminaires de désorption cinétique seront réalisés sur les sédiments initiaux afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir un équilibre apparent entre phases liquide et solide sur les matériaux étudiés. Les temps de contact solution-sédiment choisis sont : 24 H, 48 H, 72 H, 96 H, 120 H, 144 H, 168 H, 192 H. A chacun de ces temps de contact, l'éluât récupéré est analysé comme spécifié dans la norme AFNOR XP ISO/TS 21268-2. D'autre part, les matériaux utilisés étant tamisés et homogénéisés, il a été décidé de travailler avec une prise d'essai de 20 g équivalent sec alors que la norme stipule de travailler avec des échantillons de 90 g équivalent sec pour s'assurer de la représentativité de l'échantillon. Le rapport massique L/S de 10 préconisé dans la norme a toutefois été respecté.

2.4.6 Extractions chimiques sélectives

2.4.6.1 Fraction échangeable

La fraction échangeable est extraite à l'aide de nitrate de calcium 0,01 M (Quevauviller, 1998). Le nitrate de calcium a été retenu pour la détermination de la fraction échangeable pour plusieurs raisons. D'une part, le Ca^{2+} présente une force d'échange importante du fait de sa divalence. D'autre part, le nitrate a été préféré au chlorure car ce dernier provoque une complexation du Cd en solution non négligeable, ce qui entraîne une surestimation du Cd échangeable (Lions, 2004).

10 g équivalent sec de sédiments non séchés sont mis en solution dans 100 mL de CaNO_3 0.01 M. Le mélange est agité par retournement pendant 3H puis centrifugé 10 min à 3 000 x g. Le surnageant est filtré, acidifié à $\text{pH} < 2$ avec de l' HNO_3 hyperpur puis stocké en chambre froide jusqu'à l'analyse par ICP-AES. La gamme d'étalonnage de l'ICP-AES est préparée dans du nitrate de calcium 0.01 M avec la même dilution que celle appliquée aux échantillons.

2.4.6.2 Fraction acido-soluble

L'extraction de la fraction acido-soluble est réalisée selon le protocole mis au point par Gomez Ariza et al. (2000) pour des sédiments riches en fer et présentant de fortes teneurs en contaminants inorganiques. Ce protocole a initialement été mis au point pour être réalisé en série. Cependant, cette extraction est ici réalisée en parallèle dans un souci d'homogénéité avec les autres extractions réalisées. 1 g équivalent sec de sédiment non séché est mis en solution dans 70 mL d'acétate d'ammonium 1 M. Le mélange est agité par retournement à 40 trs/min pendant 5 H puis centrifugé 30 min à 10 000 trs/min. Le surnageant est filtré, acidifié à $\text{pH} < 2$ avec de l' HNO_3 puis stocké en chambre froide jusqu'à l'analyse. Les échantillons sont analysés par ICP AES avec une gamme d'étalonnage préparée dans la matrice d'extraction avec la même dilution que celle appliquée aux

échantillons. Une partie des culots d'extraction sont séchés, broyés à 100 μm , minéralisés et analysés par ICP AES. Ceci, afin de déterminer la qualité de l'extraction via un bilan de matière.

2.4.6.3 Fraction oxydes de fer

La fraction liée aux oxydes est mise en solution à l'aide de Citrate-Bicarbonate-Dithionite (CBD) (Mehra and Jackson, 1960). L'hydroxylamine n'a pas été utilisé du fait de son agressivité relativement faible ne permettant pas de mettre en solution la totalité des oxydes de fer. L'oxalate d'ammonium n'a pas été retenu du fait des conditions d'extraction délicates que sont utilisation engendre. 1 g équivalent sec de sédiment non séché est mis en solution dans 10 mL de citrate bicarbonate avec 0.4 g de dithionite de sodium. Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 15 min. 2 mL de NaCl en solution saturée sont ensuite ajoutés. Le mélange est centrifugé 5 min à 1500 trs/min. Le surnageant est filtré à 0.45 μm et l'extraction est réalisée une seconde fois sur le culot. A la fin de la 2nde extraction, le culot est lavé 2 fois avec 10 mL de citrate bicarbonate et 2 mL de NaCl en solution saturée. La solution de lavage est filtrée et ajoutée au surnageant. Le tout est ramené à 100 mL avec de l'eau ultra pure. Les échantillons ne sont pas acidifiés du fait de la formation d'un précipité lors de l'ajout d'acide nitrique. Ils sont conservés tels quels et analysés les jours suivant l'extraction par ICP AES. Pour cela, les échantillons sont dilués au 20^{ème} et acidifiés à 4 % avec de l' HNO_3 hyperpur. Les gammes d'étalonnage sont préparées dans la matrice d'extraction avec la même dilution que celle appliquée aux échantillons. Une partie des culots est ensuite minéralisée et analysée par ICP AES.

2.4.6.4 Fraction matière organique

L'extraction de la fraction liée aux substances humiques est réalisée à l'aide de pyrophosphate de sodium 0.1 M (Loveland and Digby, 1984). 2 g équivalent sec de sédiment non séché sont mis en solution dans 200 mL de pyrophosphate de sodium 0.1 M. Le mélange est agité par va et vient pendant 16 H puis centrifugé pendant 20 min à 18 000 trs/min. Le surnageant est ensuite filtré à 0.45 μm . Les échantillons sont conservés non acidifiés pour éviter la formation cinétique d'un précipité suite à l'ajout d'acide nitrique. Ils sont analysés par ICP AES rapidement après l'extraction. Les gammes d'étalonnage sont préparées dans la matrice d'extraction avec la même dilution que celle appliquée aux échantillons. Une partie des culots est minéralisée et analysée par ICP-AES.

Chapitre **3**

Choix méthodologiques - Expériences
préliminaires

3.1	Materials and Methods	67
3.2	Results	70
3.3	Discussion	78
3.4	Conclusion	80

Ce chapitre est un projet d'article intitulé « Characterization of artifacts induced by the drying method on the partitioning of metals in fresh and aged contaminated sediments » et est, de ce fait, rédigé en anglais. Un résumé des résultats obtenus est proposé ci-après. Avant analyse, pour des raisons d'homogénéisation, les échantillons de sols ou de sédiments sont généralement séchés. Cependant, au vu de la sensibilité des phases fixatrices de métaux aux conditions d'oxydoréduction, le séchage peut provoquer des biais expérimentaux sur la détermination de la spéciation des métaux et métalloïdes.

Trois modes de séchage (à l'air, sous atmosphère d'azote et la lyophilisation) ont été testés sur un sédiment fraîchement curé et un autre déposé à terre depuis plusieurs années en conditions drainantes. Ces deux types de matrices sont susceptibles de répondre différemment au séchage car la distribution des métaux entre un sédiment frais et un sédiment déposé à terre diffèrent. La distribution des éléments traces métalliques dans les compartiments « échangeable », « pyrophosphate » (matière organique) et « CBD » (oxyhydroxydes de fer) des échantillons séchés a été comparée à celle observée sans séchage sur ces deux matériaux. Les essais ont ensuite été réalisés sur un troisième sédiment, mis en dépôt depuis plusieurs années en conditions hydromorphiques. Ceci, afin de déterminer dans quelle mesure le mode de séchage appliqué aux échantillons de sédiments anciens mais déposés dans des conditions différentes peut jouer sur l'interprétation des résultats concernant la répartition des métaux.

Les résultats obtenus suite au séchage sous atmosphère d'azote ne sont pas présentés du fait des difficultés techniques rencontrées lors de l'application de cette méthode. Le maintien de l'anoxie n'a pas été efficace et une oxydation des sédiments a pu avoir lieu.

Les résultats obtenus en séchant à l'air ou en lyophilisant les échantillons montrent peu d'effet du séchage sur la fraction « échangeable » des sédiments. Ils provoquent par contre des changements des fractions CBD et pyrophosphate. Les changements sont principalement d'ordre quantitatif, entraînant une surestimation ou une sous-estimation des quantités de métaux associés à la matière organique ou aux oxydes de fer. Cependant, dans certains cas, les différences peuvent conduire à des interprétations erronées.

12 % de l'As total sont présents dans les extraits au CBD pour le sédiment frais séché à l'air, alors que cet élément est inférieur à la limite de quantification analytique dans cette fraction quand le sédiment n'est pas séché.

Dans le sédiment déposé en conditions drainantes, les concentrations de Cu sont inférieures à la limite de quantification dans les extraits au CBD des échantillons non séchés. 12 % de Cu sont extraits dans le même sédiment séché à l'air.

Lorsque la distribution des métaux dans les trois sédiments (frais, dépôt drainant, dépôt hydromorphe) est comparée avec et sans séchage des échantillons, des erreurs d'interprétation concernant le Fe et le Mn dans les extraits au CBD peuvent avoir lieu. Dans les échantillons non séchés, la proportion de Mn dans la fraction CBD ne présente pas de

différence significative entre les sédiments. Après séchage, les proportions de Mn dans les trois sédiments sont significativement différentes.

Au regard des résultats obtenus, il s'avère que l'étude des fractions labiles auxquelles sont associés les métaux dans un sédiment, nécessite que les échantillons soient prélevés, stockés et analysés sans être préalablement séchés.

Characterization of artifacts induced by the drying method on the partitioning of metals in fresh and aged contaminated sediments

Key Words : heavy metals, dredged sediments, organic matter, iron oxides, drying method.

Introduction

Canal dredging is regularly performed to maintain navigation and to avoid flooding. The management of the resulted dredged sediments is a major concern, especially in industrial areas where sediments can be heavily contaminated with potentially toxic elements. Dredged sediments are commonly dumped on dedicated sites as a final management method or as a first step prior to further treatment. In both cases, a deep knowledge of metal long time behavior in the sediment matrix may avoid any impact of deposited materials on the surrounding environment. Indeed, as metals can be more or less mobile and bioavailable in function of their association with the sediment constituents, distribution between reactive phases must be well understood.

In riverbed, where anoxic conditions prevail, metals are mainly present as sulfides (Isaure et al., 2002). After dredging and deposition, some metals like Zn and Cd, are widely released in solution in a first period of time due to transition from anoxic to oxic conditions and sulfides dissolution (Stephens et al., 2001; Cappuyns and Swennen, 2005; King et al., 2006; Hartley and Dickinson, 2010). This solubilisation goes with the formation of new metal sorbing phases with Fe-Al-Mn-oxyhydroxydes, carbonates and/or organic matter (Isaure, 2001; Panfili, 2004; Stephens et al., 2001; Buykx et al., 2000). Recently, Piou et al. (2009) proposed that in temperate countries where physico-chemical conditions of the surface horizons (0-20 cm) of the deposit site vary with time, amorphous compounds may act as reversible scavengers depending on the season. In both fresh and aged deposited sediment, amorphous compounds like sulfide, organic matter or ferrihydrite are then

thought to play a key role in trace element behavior over time. This hypothesis must be improved because it may help in performing a more precise risk management of dredged sediment deposit sites.

Few studies exist on oxic sediments and it is then questionable if adequate procedures are available to explore the weak variations over time proposed by Piou et al. (2009) in such material. As a matter of fact, amorphous compounds cannot be easily characterized but their influence on trace element mobility can be assessed thanks to well-practised chemical extractions. However, amorphous compounds are known for their sensitivity to air drying which may induce their oxidation (amorphous sulphides) and/or crystallisation (ferryhydrite, organic complexed. . .) and a release of the sorbed elements (Bordas and Bourg, 1998; Stephens et al., 2001; Baeyens et al., 2003). Claff et al. (2010a) have recently showed that artifacts induced by drying and grinding were considerable when assessing metal fractionation in samples from acid sulfate soil materials. They concluded that samples should be analyzed in field condition. Others studies also showed that freeze drying is not efficient to preserve the initial speciation of metals in anoxic materials (Bordas and Bourg, 1998; Hjorth, 2004).

When studying variations in speciation in such sensitive matrices, it is so necessary to be sure that the experimental design will not induce any artificial changes in the distribution of metals. To better constrain these phenomena, samples must be prepared and characterized using adequate procedures. We propose in this work to apply different pre-treatment procedures followed by well-practiced selective extractions to sediments from the same origin with different ageing. The results should provide us with a rigorous methodological procedure applicable to discriminate fine metal speciation in evolving matrices. Three sample conditioning procedures before characterization and analysis were performed on three sediments of same origin : one freshwater sediment and two twelve years old dredged sediments deposited on land (aged). Sample preparation included : air drying, freeze drying and drying under N₂ atmosphere in a glove box. Measures were compared to those obtained from the sediments extracted at the field humidity without any pre-treatment. Metals distribution was characterized using single extraction procedures : calcium nitrate, sodium pyrophosphate and Citrate-bicarbonate-Dithionite (CBD, Mehra-Jackson). The first dissolution explores the exchangeable fraction of trace elements. Sodium pyrophosphate extraction, traditionally used to disperse colloidal organic material, is also a well-known extractor for Fe thought to be complexed by organic matter (easily soluble organic fraction) (Gleyzes et al., 2002). This solution is used here to approach metals linked to organic matter. CBD extraction aims at make soluble amorphous easily soluble and well crystallized iron oxides.

3.1 Materials and Methods

3.1.1 Sampling

All the sediments studied here come from the Scarpe River, a ship canal in northern France. The sediments from this canal are heavily contaminated with metals, especially Zn, Pb and Cd : maximum values known for Cd and Zn are 643 mg.kg⁻¹ and 9847 mg.kg⁻¹ respectively (Alary and Demougeot-Renard, 2009) but contamination is highly heterogeneous (Alary and Lemièrè, 2010).

Nine cores of fresh sediment were collected near the town of Râches (North) in April 2008 with an Eijkerkamp corer (Beeker type). They were kept with top water to avoid air contact during transport and storage.

The aged sediments samples come from a well characterized pilot deposit site set up in 1997 on the riverbank of the Scarpe River near the town of Lallaing (France, North) (Vauléon et al., 2001; Isaure et al., 2002, 2005; Lions et al., 2007; Piou et al., 2009). Freshly dredged sediment was deposited on an area of 100 m² divided in two plots. On the first one, the sediment was deposited on a draining agricultural soil (named drained sediment). On the second one, the sediment was deposited on an impermeable liner (named liner sediment). Both deposits are 40 cm deep. In March 2008, five samples of about 1 kg each were sampled from the first 20 cm on each plot using a hand shovel and after having discarded the vegetation and the superficial liter (about 5 cm deep). Sediments were put in plastic bags which were completely filled and capped taking care that most of the air was pressed out for unsaturated materials. All samples were transported to the laboratory in sealed containers and were stored in a cold chamber (4°C) in darkness until pre-treatment.

3.1.2 Pre-treatment, drying methods

Before drying, sediments were homogenized under N₂ atmosphere inside a glove bag. Stones and vegetation were there manually discarded and four subsamples were prepared for drying method tests (Figure 3.1). One subsample of each sediment was allowed to dry at ambient temperature until no weigh variation was observed any more (after between 8 and 10 days of drying). The second subsample was freeze dried (Heto PowerDry PL3000 device). Sediments were there put in such conditions of pressure and temperature, so that the water they contain was sublimed; vacuum conditions avoid oxidation and freezing avoids microorganism activity. The third subsamples were left to dry under N₂ atmosphere in a glove bag which was regularly flushed. Sixty days of flushing were necessary for a complete drying of the fresh sediment and 20 days for the dredged sediments. This method showed technical difficulties : because of the long time for complete drying of the sediment, the anaerobic conditions in the glove bag weren't stable. So, the

result of this drying method will not be presented here.

Finally, the last subsample was kept at its field humidity and was characterized wet. It is considered here as an undisturbed sample and then as the most representative of the field condition.

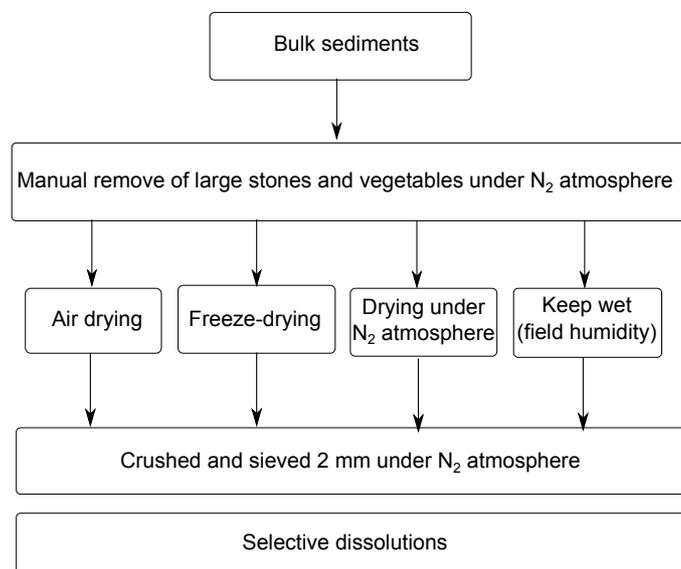


FIGURE 3.1 – Pre-treatment protocol for sediments at the laboratory.

3.1.3 Sediment characterization

Sediment pH (H₂O) was measured in a sediment-pure water suspension (1/5) with Ag/AgCl reference electrode. The suspension was agitated during 15 min and then let standing at rest during 2 H before pH acquisition.

The cation exchange capacity was measured following the normalised Metson method (NF X 31-130). The sediment was previously air dried and sieved at 2 mm. In a first step, sample was saturated with ammonium acetate 1M. The buffer capacity of this solution leads the sediment to a pH about 7. The excess of ammonium acetate ion was then removed with sodium chloride 1M and measured by spectrophotometry.

CaCO₃ content was determined by acid titration with HCl (NF ISO 10693) in closed reactor. The volume of degassed CO₂ was measured and converted to CaCO₃ content.

Organic carbon content was determined by dry combustion (NF ISO 10694). Samples were brought to 1000 °C in presence of O₂. CO₂ quantity was measured with cathetometer.

Sediment water content was determined by drying sediment samples at 105 °C until constant mass was reached.

Pseudo-total elements concentrations (As, Cd, Cu, Pb, Zn, Fe and Mn) were quantified in solid samples after aqua regia micro-waves (CEM μ waves MARS 5) assisted dissolution (0.5 g of air-dried and crushed sediment). Solutions were analyzed using ICP-AES (Va-

3.1 Materials and Methods

rian 720-ES). A certified reference material (TH2 Toronto Harbour Sediment for Trace Elements, National water research institute, Canada) was used for quality control. Each characterization was performed in triplicates.

3.1.4 Selective dissolutions

Selective extractions were applied to all samples to assess the distribution of trace metals and metalloids among « exchangeable » fraction, « CBD » fraction and « sodium pyrophosphate » fraction (Table 3.1). Metals associated with the « exchangeable » fraction were made soluble with 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. 10 g DM of wet sediment were mixed with 100 mL of 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. The procedure adapted from Mehra and Jackson (1960) (Citrate-bicarbonate-dithionite) was used to dissolve « CBD » fraction. The « sodium pyrophosphate » fraction was extracted with 0.05 M Na pyrophosphate.

Selective dissolutions were realized on 3 replicate and in parallel.

All solutions were analyzed for As, Cd, Cu, Pb, Zn, Fe and Mn using ICP-AES. All standard solutions for ICP OES calibration were prepared in the same matrices with the same dilution as analyzed sample. Moreover, as salt precipitation may occur during analysis, all CBD extracts were systematically diluted 20 times before analysis. Quantification limits with ICP OES were 0.15 mg.kg^{-1} for As and Pb, 0.05 mg.kg^{-1} for Cd, Cu, Fe, Mn and Zn for exchangeable fractions; 30 mg.kg^{-1} for As and Pb, 10 mg.kg^{-1} for Cd, Cu, Fe, Mn and Zn for the « oxide-bound » fractions; and 1.5 mg.kg^{-1} for As and Pb, 0.5 mg.kg^{-1} for Cd, Cu, Fe, Mn and Zn for the « organic matter » fractions.

Fraction	Reagent	Shaking time and temperature
« Exchangeable » (adapted from Quevauviller (1998))	0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1 g DM moist sediment/10 mL 0.01 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Agitation 3 H 20 °C ± 5 °C 30 rpm Centrifugation 10 min 3 000 x g
« CBD » (adapted from Mehra and Jackson (1960))	0.3 M Na Citrate pH 7.3 + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + NaCl saturated solution	1 g DM moist sample / 10 mL 0.3 M NaCitrate pH 7.3 + 0.4 g $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ + 2 mL NaCl saturated solution. Heat 15 min 80 °C. Centrifugation 5 min 1 500 rpm. Repeated twice.
« Sodium pyrophosphate » (adapted from Loveland and Digby (1984))	0.05 M $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$	2 g DM moist sediment / 200 mL 0.05 M $\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$ Agitation 16 H 20 °C ± 5 °C. Centrifugation 20 min 18 000 rpm

TABLE 3.1 – Summary of selective dissolution procedures

3.1.5 Statistical analyses

Statistical analyses were realized using XLSTAT statistical program. Homogeneity of variance was tested at a confidence interval of 95 % with fisher test. One way ANOVA was used to test the significance of treatment according to the drying method performed. Tukey test was then realized for determined group responsible for differences.

3.2 Results

3.2.1 Sediments characteristics

Sediments characteristics are reported in Tables 3.2 and 3.3

Sediment	Fresh	Liner	Drained
Al (mg.kg ⁻¹ DM)	23 364 ± 906	15 156 ± 814	10 872 ± 508
As (mg.kg ⁻¹ DM)	27 ± 3	101 ± 1	148 ± 3
Ca (mg.kg ⁻¹ DM)	76 678 ± 3 109	38 529 ± 1 073	26 438 ± 663
Cd (mg.kg ⁻¹ DM)	145 ± 4	275 ± 6	282 ± 9
Cu (mg.kg ⁻¹ DM)	193 ± 10	180 ± 9	150 ± 4
Fe (mg.kg ⁻¹ DM)	21 344 ± 334	15 893 ± 577	15 893 ± 641
Mg (mg.kg ⁻¹ DM)	3 854 ± 3	2 269 ± 60	1 970 ± 27
Mn (mg.kg ⁻¹ DM)	433 ± 7	204 ± 6	219 ± 4
P (mg.kg ⁻¹ DM)	4 036 ± 125	2 590 ± 80	1 927 ± 120
Pb (mg.kg ⁻¹ DM)	590 ± 37	926 ± 94	863 ± 19
Zn (mg.kg ⁻¹ DM)	3 396 ± 391	6 975 ± 313	5 986 ± 131
TOC (%)	8.3 ± 0.1	9.8 ± 0.6	8.1 ± 0.8
CaCO ₃ (%)	16.8 ± 0.3	6.7 ± 0.5	6.3 ± 0.1
CEC (cmol.kg ⁻¹)	18.5 ± 0.3	7 ± 0.4	9.3 ± 0.3
pH	7.07 ± 0.06	6.93 ± 0.06	6.96 ± 0.14
Water content (%)	245	107	56

TABLE 3.2 – Sediments characteristics

Sediments	Fresh	Liner	Drained
Clays < 2μm (%)	24,9	12.9	8.2
Fine silts 2/20 μm (%)	33	10.6	7.2
Coarse silts 20/50 μm (%)	15	8.1	7.1
Fine sands 50/200 μm (%)	8.3	14.8	22.6
Coarse sands 200/2000 μm(%)	18.8	53.6	51.5

TABLE 3.3 – Sediments granulometry

3.2 Results

Both aged sediments show lower concentrations of Al and Fe than the fresh one, which is consistent with the much higher amount of fine particles (including clays) in this last material (Table 3.3). Fresh sediment contains also higher amount of total CO₃ and then higher amounts of Ca and Mg. Despite our efforts to sample a fresh material with similar physico-chemical characteristics, these differences are probably due to field heterogeneity. As a consequence, the fresh sediment shows a CEC about twice higher than the aged ones. However, the difference in CEC could also partly be explained by changes due to oxidation : in particular, changes in the nature of organic matter, dissolution of sulphide and oxidation of Fe present in clays (Favre et al., 2006).

For trace elements, discrepancies are also observed in total concentrations between sediments. For example, Zn concentrations ranged from 3 396 (fresh sediment) to 6 975 mg.kg⁻¹ (dredged sediment deposited on liner). Consequently, the geochemical distribution of metals was analysed considering proportions rather than concentrations in the different extracts.

Comparison of result obtained after drying will be presented first only for the fresh and the drained sediment. Result concerning the sediment deposit on the liner will be presented later in the article.

3.2.2 Sediments speciation

Figures 3.2 and 3.3 present the exchangeable, CBD and sodium pyrophosphate fractions of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn for the fresh and drained sediments after air drying. For the fresh sediment, about 1.2 % of total Mn and 0.02 % of total Zn are extracted by the Ca(NO₃)₂ reagent. Other elements are below the detection limit in extracts. For the drained sediment, As, Fe and Pb concentrations remain below the detection limit but Cd and Cu are significantly made soluble by the Ca(NO₃)₂ solution (about 4 and 0.1 % of total concentration respectively). The exchangeable fraction of Zn is also 150 times higher in the drained sediment compared to the fresh one. In contrast, this fraction significantly decreased for Mn (from 1.2 to 0.2 %) after deposition. Such behavior of Cd, Zn and Mn due to sediment deposition in oxic conditions is widely reported in literature as a consequence of sulfide oxidation for the formers and as hydroxide precipitation for the latter (Stephens et al., 2001; King et al., 2006; Piou et al., 2009).

The pyrophosphate and CBD extraction profiles are also significantly different between both sediments (Figure 3.3). For Fe and Mn, differences are weak : 38 % and 56 % are respectively extracted by CBD, in the fresh sediment, while 43 % and 48 % are extracted in the drained one. Weak differences are also encountered for the pyrophosphate extractions for Fe which concern 10 % of total Fe in the fresh sediment and about 7 % in the drained

one. In contrast, the difference in Mn extraction by pyrophosphate is more significant : 28 % of total Mn is made soluble in the fresh sediment but only 7 % in the drained one. For other elements, results show a systematic propensity to higher extractability in the drained sample than in the fresh one for both reagents. For example, Cd, Cu and Pb are not detected in the CBD extracts from the fresh sediment but 15 %, 12 % and 10 % of their respective total content is found in the same extracts from the drained sample. The highest changes are found for Zn and As as 75 % of total Zn and 85 % of total As are extracted by CBD from drained sediment compared to about 10 % and 1.5 % respectively from the fresh sediment. The percentages of extraction by pyrophosphate also increase for all elements, in the drained sample compare to the fresh one, excepted for Fe and Mn as seen before. The most significant changes are found for Cd, Cu and Zn where 55, 35 and 42 % of total content are extracted in the drained sample respectively vs 3, 7 and 21 % in the fresh sediment.

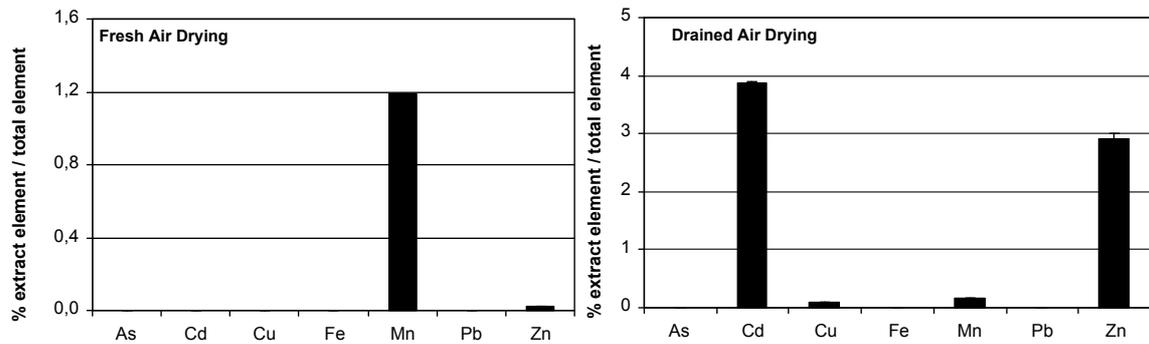


FIGURE 3.2 – « Exchangeable » fraction after air drying

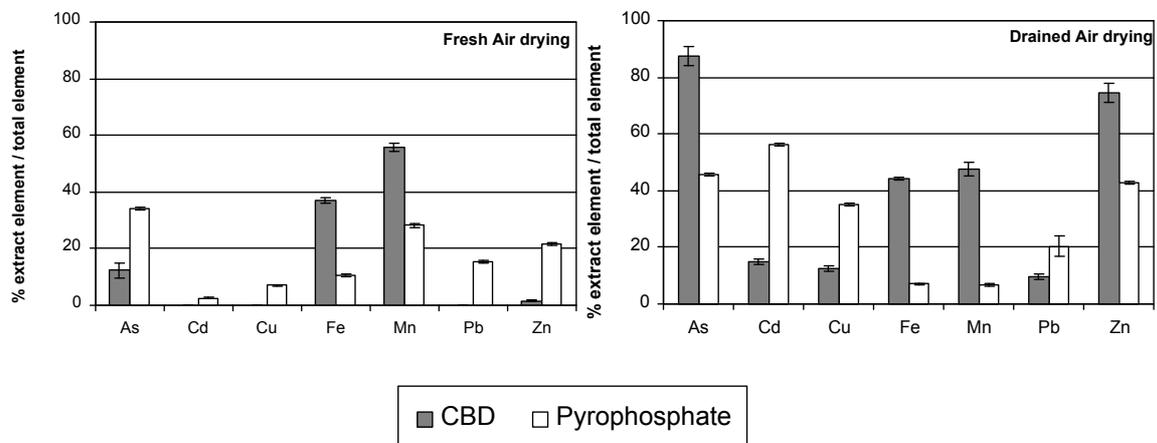


FIGURE 3.3 – « CBD » and « Pyrophosphate » fractions after air drying

3.2.3 Speciation as a function of drying method in the fresh versus drained sediment

As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, and Zn distributions among the 3 reagents used and for both sediments are presented Figure 3.4, Figure 3.5 and Figure 3.6. All data show satisfying standard deviation despite the lack of homogenization imposed by the non-drying procedure.

3.2.3.1 Exchangeable fraction

For both sediments, exchangeable As, Fe and Pb concentrations are under the detection limit whatever the drying method used (Figure 3.4). Air drying only affects exchangeable Mn fraction in the fresh sediment : a decrease from 2 % exchangeable (wet sample) to 1 % (air dried sample). For the drained sediment, drying induces a decrease of the amount of exchangeable Cu, Mn and Zn but it also induces an increase of the amount of exchangeable Cd. These differences are significant but weak : the variation concern less than 1 % of the total amount for each element. Freeze drying has similar pattern as air drying excepted for Zn which appears significantly more exchangeable in the freeze-dried sample (3.5 % of total Zn) than in the air-dried one (3 %) and consequently, than in the wet sample (2.6 %).

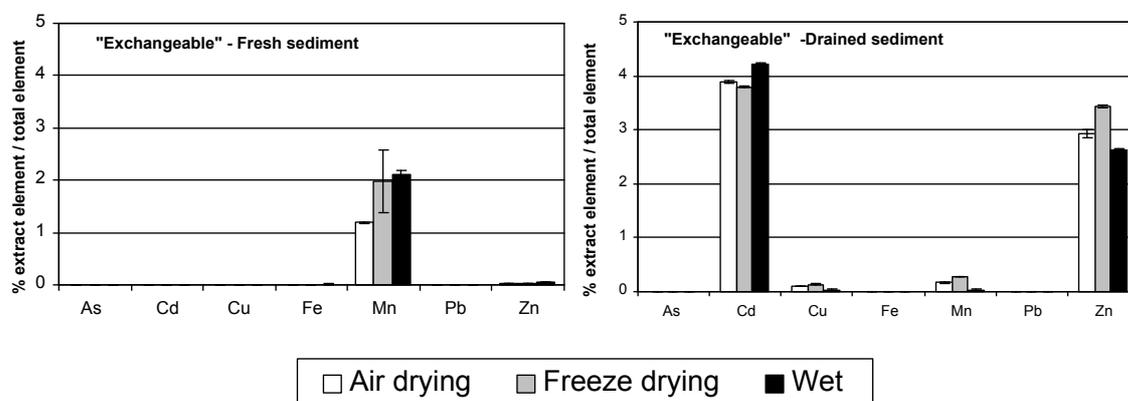


FIGURE 3.4 – Impact of pretreatment on « exchangeable » fraction.

3.2.3.2 CBD dissolution

The distribution of elements in CBD extracts for both sediments are presented Figure 3.5. Variations induced by air-drying and freeze-drying in reference to sample analyzed in field condition (no drying) have also been calculated for immediate identification of changes. They are presented in Table 3.4.

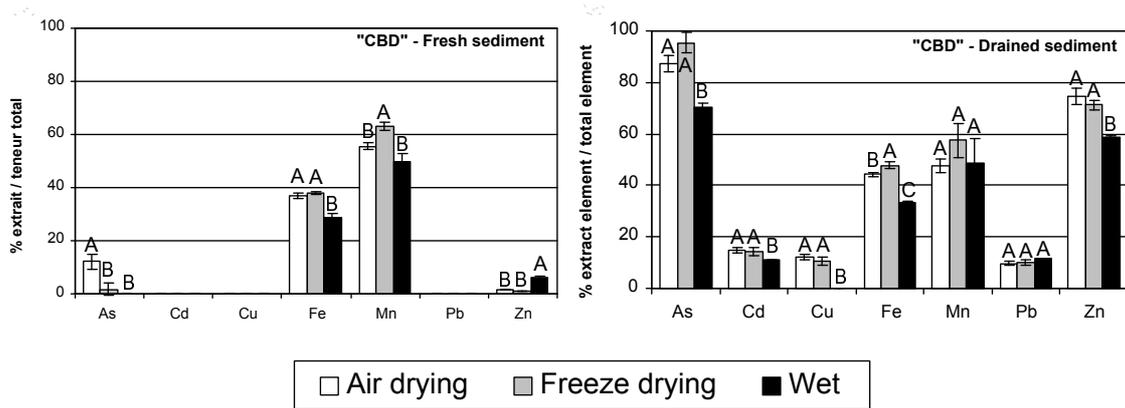


FIGURE 3.5 – Impact of pretreatment on « CBD » fraction.

		Variation due to air drying	variations due to freeze drying
Fresh sediment	As	NC	NC
	Cd		
	Cu		
	Fe	+ 28 %	- 31 %
	Mn	NS	- 10 %
	Pb		
	Zn	- 67 %	- 83 %
Drained sediment	As	+ 54 %	+ 36 %
	Cd	+ 36 %	+ 36 %
	Cu	NC	NC
	Fe	+ 36 %	+ 45 %
	Mn	NS	NS
	Pb	NS	NS
	Zn	+ 25 %	+ 25 %

TABLE 3.4 – Variations induced for CBD extraction by the drying method in reference to sample analyzed in field condition. NC : not calculable as the element is <LD in the extract of the field condition samples. NS : no significant difference between extracts. Empty cell : <LD in all extracts whatever the drying method.

For the fresh sediment, Cd, Cu and Pb concentrations in CBD extracts are under the detection limit whatever the drying method used (Figure 3.5). As is not detected neither in the extracts of the sample analyzed in field condition but drying of the same sample leads to the solubilization of 12 % of total As after air-drying and 2 % after freeze-drying. In contrast, Zn is significantly more available for CBD in the wet sample than in the others but this concerns a few percents of total Zn.

For both sediments, the amount of Fe extracted is higher when samples are dried : for

3.2 Results

example, 28 % more Fe is extracted by CBD in the air-dried fresh sediment compare to the same sample analyzed in field condition (Table 3.4). In detail, extraction of Fe after freeze-drying (37 % of total Fe) is not significantly different from air-drying (38 %) in the fresh sediment. It is weakly higher in the drained sediment (45 and 48 % respectively - Figure 3.5). The same observation can be done for As, which underlines a probable association of these 2 elements in the drained sediment after 12 years of changes in oxic conditions.

As for As in the fresh sediment, Cu is not detected in the extract of the drained sediment analyzed in field condition but drying of the same sample induces its extraction at the level of 12 % of its total content for both air- and freeze-dried samples. Drying increases the availability of all the elements for CBD reagent, excepted for Mn and Pb. The increases rank from + 24 (As in the air-dried sample) to + 45 % (Fe in the freeze-dried sample) (Table 3.4).

3.2.3.3 Organic matter fraction

Element distribution in pyrophosphate extracts for both sediments are presented Figure 3.6. Variations induced by air-drying and freeze-drying in reference to sample analyzed in field condition (no drying) are presented in Table 3.5.

An overview of this table shows that air-drying induces a systematic underestimation of pyrophosphate extraction of all the elements, excepted for Pb and Mn (only in the fresh sediment for this latter). As and Fe are particularly sensitive : amounts of As and Fe extracted by pyrophosphate represent 34 % and 10 % respectively of the total content of the air-dried fresh sediment but these proportions reach 50 % and 24 % in the sample before drying (Figure 3.6).

The pattern is not that clear for freeze-drying. No significant differences are observed in the amount Fe and Pb in the fresh sediment between the freeze-dried sample and sample analyzed in field condition. This is also the case for As, Mn, Pb and Zn in the drained sediment. In the fresh sediment, freeze-drying leads to higher extraction of Cu, Mn and Zn but to lower extraction of As and Cd. For the drained sediment, it is the opposite for Cd and Cu : Cd becomes more available to pyrophosphate after freeze-drying and Cu less available (Table 3.5). These changes are significant but they generally concern small amounts of the trace element content (Figure 3.6).

For the drained sediment, about 60 % of total As, 65 % of total Cd, 50 % of total Cu and Zn are extracted with pyrophosphate. This result shows that organic matter plays a key role in trace element behavior in deposited sediment, probably as important as iron oxides.

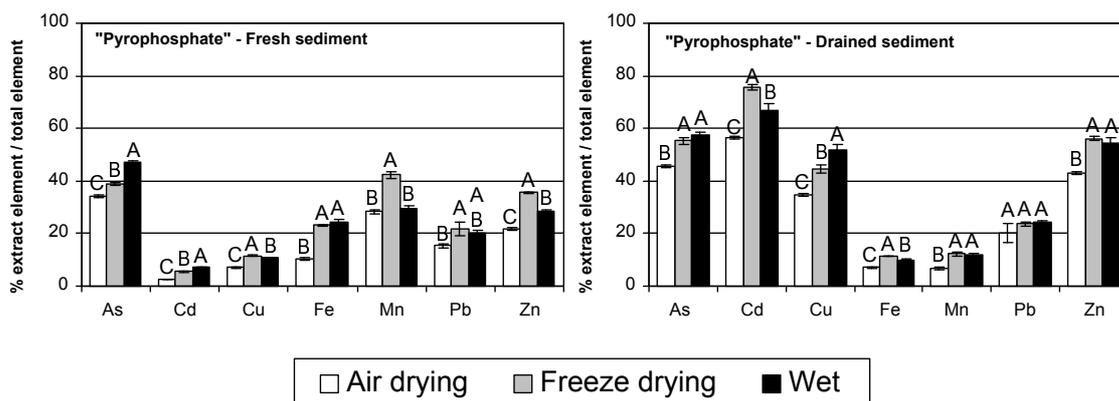


FIGURE 3.6 – Impact of pretreatment on the pyrophosphate fraction.

	Variation due to air drying	variations due to freeze drying
Fresh sediment	As	- 27 %
	Cd	- 71 %
	Cu	- 36 %
	Fe	- 60 %
	Mn	NS
	Pb	NS
	Zn	- 24 %
Drained sediment	As	- 21 %
	Cd	- 15 %
	Cu	- 33 %
	Fe	- 30 % %
	Mn	- 42 %
	Pb	NS
	Zn	- 20 %

TABLE 3.5 – Variations induced for the pyrophosphate extraction by the drying method in reference to sample analyzed in field condition. NC : not calculable as the element is <LD in the extract of the field condition samples. NS : no significant difference between extracts. Empty cell : <LD in all extracts whatever the drying method.

3.2.4 Speciation as a function of drying method in samples in intermediate redox state : aged sediment on liner

Results presented previously show that drying modifies both oxic and anoxic sediment speciation. We can wonder whether it could inhibit difference of speciation between two close samples. Results obtains on the third sediment may bring some answers. This sediment has the same origin than the drained sediment presented before. It has been deposited

3.2 Results

at the same time but on an impermeable liner instead of the permeable soil. It is subject to waterlogging the main part of the year but may also know periodic dewatering. It should then be in an intermediate redox status compared to the fresh sediment (anoxic conditions) and the drained sediment on the permeable soil (advanced oxic conditions).

Results of the chemical extraction performed on the 3 sediments are presented in Figure 3.7. The figure compares results obtained after air-drying to those obtained on field condition for CBD and pyrophosphate dissolutions.

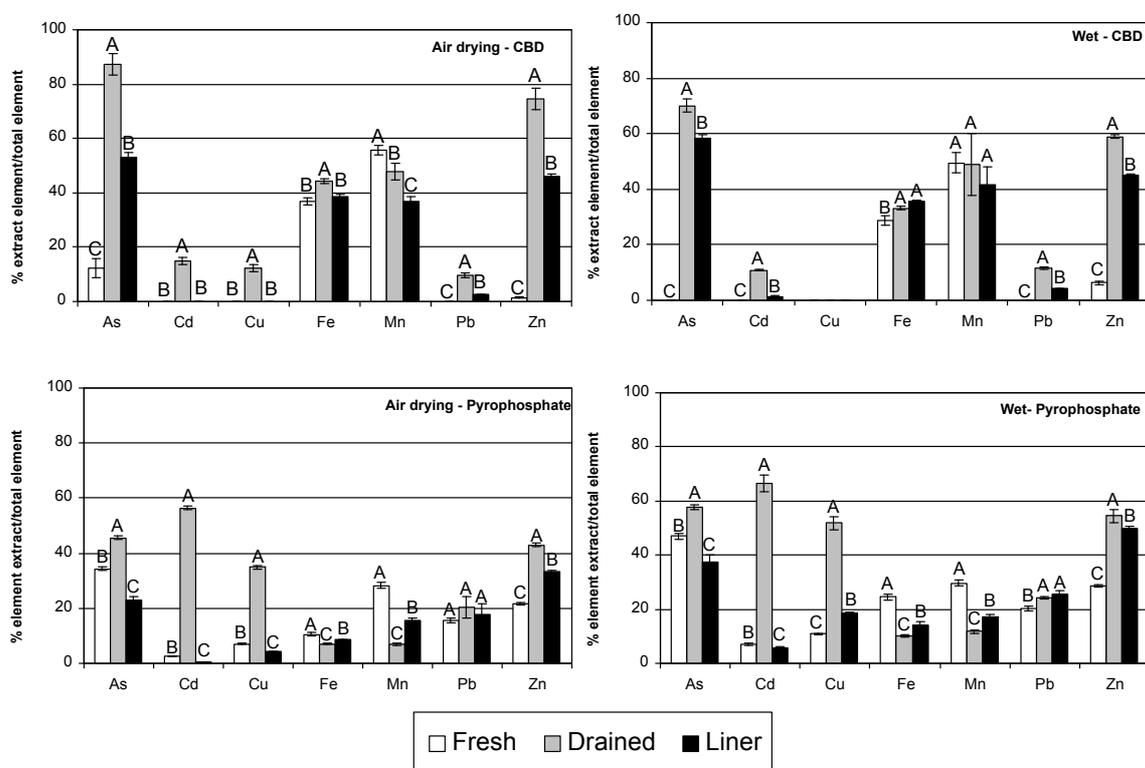


FIGURE 3.7 – Impact of air-drying on metal fractionation for the fresh, drained and liner sediments.

For pyrophosphate extractions, results confirm that drying decreases the availability of elements for this reagent. Their extractability is then underestimated but in detail, there is no misinterpretation in the way that differences between samples remain significant.

This is not the case for CBD where drying induces differences in Fe and Mn extractions which do not appear when sample are analyzed in field condition.

3.3 Discussion

3.3.1 Impact of drying on metal speciation in sediments and mechanism hypotheses

The drying method has little influence on the exchangeable fraction for all the elements studied here but it can strongly modify the interpretation of pyrophosphate and CBD extraction results.

In most cases, drying will lead to quantitative error i.e. over- or underestimation of the targeted fraction in both anoxic and oxic samples. But in extreme cases, it may lead to erroneous observations and qualitative misinterpretation. Here, it concerns :

- As in the CBD extracts for the fresh sediment which is not detected when extractions are performed on samples in the field condition while 12 % of total As is extracted when the same samples are air-dried. Field condition treatment shows that inherited iron hydroxides are not a primary source of As.
- Cu in the CBD extracts for the drained sediment which is not detected when extractions are performed on samples in the field condition while 12 % of total Cu is extracted when the same samples are dried. Field condition treatment shows that Cu has no affinity for iron hydroxides and remains probably in organic rich aggregates once redistributed following sediment oxidation.
- Fe and Mn speciation in partially oxidized sediment which could lead to erroneous conclusion regarding the degree of evolution of the sediment due to aging.

Globally, for the 3 sediments, drying involves an overestimation of the iron oxides fraction (CBD) and an underestimation of amorphous-organic matter fraction (pyrophosphate). Actually, several mechanisms may lead to the translocation of metals (including Fe) and metalloids from the amorphous-organic matter fraction to the benefit of the iron hydroxide fraction during the drying process.

At first sight, air-drying will increase oxygen availability and then should favor the oxidation of Fe(II) and S(-II) minerals (amorphous sulfides, metastable green-rusts and Fe(II) surface complexes). Consequently, their associated trace elements could be made soluble and re-sorbed on-/into neo-formed iron hydroxides or onto inherited iron hydroxides. Indeed, the fresh sediment contains significant amount of sulfides. ZnS was quantified at 73 % in raw fresh sediment from the Scarpe canal with EXAFS spectroscopy by Isaure et al. (2002). Mix sulfides of Zn, Cd and Fe were also observed by EXAFS spectroscopy in a fresh sediment from the same origin as ours (Huguet, 2009) and framboidal pyrite has been identified by SEM-EDS in the same samples deposited in oxic condition for 5 years (Lions et al., 2007).

However, our results minimize the role of oxidation throughout the air drying operation, as it has been demonstrated that freeze-drying induces similar CBD extraction of Fe as

air drying (or, sometimes, even weakly higher). Yet, freeze-drying prevents samples from oxidation.

Change in the three-dimensional (3D) structure of organic matter is probably an important factor responsible for artifacts due to drying (Lennartz and Louchart, 2007; Liu and Lee, 2006). According to Liu and Lee (2006), the drying process makes sedimentary organic matter change of conformation, shrink in volume, and expose hydrophobic groups, thus becoming more hydrophobic. Drying would induce a decrease in surface concentration of carboxyl groups on organic molecules and then change their surface properties. The same result is obtained when the sample is freeze-dried and sorption capacity is not restored when sediments are rewetted. It is then probable that this reorganization of sediment organic matter made soluble a significant part of the initially complexed trace elements.

At last, despite contradictor studies (McLaren and Crawford, 1973; Claff et al., 2010b), pyrophosphate may also dissolve some of poorly crystalline iron oxides (Pickering, 1986). Yet, studies show that de-watering leads to a better organization of atoms in amorphous compounds like ferrihydrite or Mn-hydroxides (Kennedy et al., 2004; Raiswell et al., 2010). Raiswell et al. (2010) show that the older ferrihydrite form networked aggregates that slow down its dissolution. Moreover, freeze-drying appears to accelerate this phenomenon. De-watering decreases the labile Fe content of ferrihydrite and is not reversed by re-hydration. Then, in our samples, it may be proposed that drying induces the organization of ferrihydrite at its early stage of formation. The neo-formed ferrihydrite cannot be dissolved by pyrophosphate anymore. This would lead to the under-estimation of pyrophosphate fraction and to the over-estimation of the CBD fraction.

3.3.2 Impact on the characterization of ageing processes in dredged sediments

The weak quantities of Cd, Cu, Pb and Zn extracted with CBD in the fresh sediment are in agreement with its high amount of sulfide content. However, our results show that the amorphous-organic matter fraction is of major importance for the 3 sediments studied. This fraction probably plays a central role in trace elements fate whereas it is usually reported that sulfides are the most important phases responsible for the retention of metals in this type of matrix (Buykx et al., 2000; Isaure et al., 2002; Du Laing et al., 2008). As mentioned by Claff et al. (2010b), we may regret that this phase is not studied alone in the majority of sequential extraction procedures but extracted as « oxidisable » fraction with sulfide.

Regarding iron behavior in sediment following deposition, our results show that the deposition of the dredged sediment in oxic condition for 12 years does not dramatically change Fe speciation. As pyrite is not made soluble nor by CBD, neither by pyrophosphate (Claff et al., 2010b), to explain the high amount of iron extracted by CBD in the fresh sediment, we must consider that this latter already contains iron oxides inherited from eroded soils of the river basin. According to CBD extractions of the drained sediment, Fe hydroxides in this material contain about 70 % of total As, 10 % of total Cd and 60 % of total Zn (Figure 3.5), although fresh sediments are free of iron oxide-linked metals. This suggests that iron oxides initially contained in the sediment constitute in aged sediments, reactive phases for adsorption of metals and metalloids that are made soluble following oxidation.

3.4 Conclusion

Drying can strongly modify the interpretation of pyrophosphate and CBD extraction results on fresh and dredged sediment samples. In most cases, it will lead to quantitative error i.e. over- or underestimation of the targeted fraction. But in extreme cases, it may leads to erroneous observations and qualitative misinterpretation. For risk assessment, CBD extraction is more and more used to quantify trace elements linked to iron oxides. Obtained data are used to feed geochemical codes. Our results strongly suggest that theses extractions should be achieved on wet samples. More generally, as already mention by Raiswell et al. (2010) and Claff et al. (2010a), studying labile fractions of trace elements in soils and sediments requires that natural samples should be collected, stored and extracted wet.

Acknowledgements : this work is part of the Gedset GIS 3SP project. It is funded by the European Union, Interreg Program (FEDER), ADEME, Voies Navigables de France, the Regional Council of Nord-Pas de Calais, and the French Ministry of Environment.

Chapitre **4**

Influence des conditions de dépôt

4.1	Protocole	82
4.2	Résultats	83
4.3	Discussion	87
4.4	Conclusion	88

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent ont permis de souligner l'influence du mode de séchage appliqué aux échantillons de sédiments sur la spéciation des métaux. Dans ce chapitre nous nous sommes penchés sur l'influence du mode de dépôt, et plus particulièrement des conditions hydriques inhérentes au mode de dépôt. Cette première approche a consisté à caractériser à un instant t une même matrice sédimentaire déposée depuis plusieurs années dans différentes conditions d'humidité ainsi que son homologue frais prélevé en fond de cours d'eau.

4.1 Protocole

4.1.1 Prélèvement et préparation des échantillons

Les sédiments étudiés proviennent des parcelles du terrain de dépôt expérimental de Lallaing (Chapitre 2). Les sédiments prélevés sur la parcelle équipée d'une membrane imperméable sont nommés « liner » et les sédiments provenant du dépôt drainé sont nommés « drainés ». Les prélèvements ont été réalisés fin mars 2008 sur les deux parcelles. A cette période de l'année, la parcelle équipée de la membrane imperméable était totalement engorgée (10 à 15 cm d'eau au dessus de la surface du sédiment). Cinq prélèvements de sédiments de surface (premiers 20 cm) d'environ 1 kg humide chacun ont été réalisés à la pelle à main en 5 points répartis aléatoirement sur la parcelle. De nombreuses racines étaient présentes au sein du sédiment. Les échantillons ont été conditionnés dans des sacs en plastique fermés hermétiquement puis stockés en chambre froide.

La parcelle drainée était partiellement inondée lors des prélèvements suite à d'importantes précipitations les jours précédents, près de la moitié de la superficie de la parcelle était recouverte d'1 à 2 cm d'eau. Cinq prélèvements d'environ 1 kg chacun ont été réalisés sur cette parcelle après avoir ôté la matière organique fraîche et l'humus. Les échantillons ont été conditionnés et conservés comme ceux de la parcelle « liner ».

Les sédiments déposés sur le site expérimental de Lallaing proviennent du canal de la Scarpe. Le sédiment frais utilisé pour cette étude a donc été prélevé au sein de ce canal début avril 2008. Les prélèvements ont été réalisés dans la Scarpe inférieure au niveau de la commune de Râches (Chapitre 2). Neuf carottes contenant du sédiment et une couche d'eau ont été prélevées à l'aide d'un carottier pneumatique Eijkerlkamp type beeker. La conservation d'une couche d'eau au-dessus des carottes de sédiment a permis de maintenir les conditions anoxiques régnant au sein de celles-ci. Cette interface eau sédiment a été préservée lors du transport et du stockage des carottes en chambre froide.

Les trois types de sédiments prélevés ont été tamisés à 2 mm, homogénéisés, et quartés, en un nombre d'échantillons nécessaires pour les différentes analyses, sous atmosphère d'azote dans des sacs à gants.

4.1.2 Caractérisation des sédiments

Les paramètres acquis sur les sédiments permettant leur caractérisation sont : le pH, la teneur en eau, la teneur en carbone organique et en carbonates, la CEC, la granulométrie et les teneurs en métaux, métalloïdes et éléments majeurs. Les protocoles utilisés pour l'acquisition de ces données sont présentés en détail dans le chapitre 2.

4.1.3 Extractions chimiques sélectives

Les extractions chimiques ont été réalisées sur les sédiments préparés sous atmosphère d'azote non séchés. Trois fractions ont été extraites en parallèle :

- La fraction dite « échangeable » à l'aide de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- La fraction dite « oxydes de fer » à l'aide de Citrate Bicarbonate Dithionite.
- La fraction dite « matière organique » à l'aide de pyrophosphate de sodium.

4.2 Résultats

4.2.1 Caractéristiques des sédiments

Les caractéristiques des trois sédiments sont présentées dans le tableau 4.1. Les teneurs en eau mesurées sont cohérentes avec l'origine des trois sédiments. Le sédiment frais présente la teneur en eau la plus élevée (245 %), le sédiment sur « liner » intermédiaire avec 107 % et le sédiment déposé en conditions drainantes la plus faible avec 56 %. Les valeurs de pH quant à elles ne présentent pas de différences significatives. Les teneurs pseudo-totales en métaux, métalloïdes et éléments majeurs sont du même ordre de grandeur pour les trois sédiments. À part pour le Cu, les concentrations en métaux et métalloïdes sont plus élevées dans les sédiments mis en dépôt. Les deux sédiments anciens présentent également des teneurs en Al et Mg ainsi que des CEC plus faibles que le sédiment frais. Comme avancé dans le chapitre précédent lors de la comparaison des caractéristiques entre le sédiment frais et le sédiment drainé, ces différences pourraient être dues au départ d'argiles ayant lieu lors des processus pédologiques inhérents au vieillissement du dépôt.

Les répartitions granulométriques des trois sédiments sont présentées dans le tableau 4.2. D'après le triangle des textures de l'USDA, le sédiment frais est un limon et les deux sédiments mis en dépôt sont des limons sableux.

Sédiment	Scarpe	Liner	Drainé
Al	23 364 ± 906	15 156 ± 814	10 872 ± 508
As	27 ± 3	101 ± 1	148 ± 3
Ca	76 678 ± 3 109	38 529 ± 1 073	26 438 ± 663
Cd	145 ± 4	275 ± 6	282 ± 9
Cu	193 ± 10	180 ± 9	150 ± 4
Fe	21 344 ± 334	15 893 ± 577	15 893 ± 641
Mg	3 854 ± 3	2 269 ± 60	1 970 ± 27
Mn	433 ± 7	204 ± 6	219 ± 4
P	4 036 ± 125	2 590 ± 80	1 927 ± 120
Pb	590 ± 37	926 ± 94	863 ± 19
Zn	3 396 ± 391	6 975 ± 313	5 986 ± 131
TOC (%)	8.3 ± 0.1	9.8 ± 0.6	8.1 ± 0.8
CaCO ₃ (%)	16.8 ± 0.3	6.7 ± 0.5	6.3 ± 0.1
CEC (cmol.kg ⁻¹)	18.5 ± 0.3	7 ± 0.4	9.3 ± 0.3
pH	7.07 ± 0.06	6.93 ± 0.06	6.96 ± 0.14
Teneur en eau (%)	245	107	56

TABLE 4.1 – Teneurs pseudo-totales ± écart – type (mg.kg⁻¹ de matière sèche, 3 répliques) et caractéristiques physico-chimiques des trois sédiments étudiés

Sédiments	Scarpe	Liner	Drainé
Argiles < 2μm (%)	24,9	12,9	8,2
Limons fins 2/20 μm (%)	33	10,6	7,2
Limons grossiers 20/50 μm (%)	15	8,1	7,1
Sables fins 50/200 μm (%)	8,3	14,8	22,6
Sables grossiers 200/2000 μm(%)	18,8	53,6	51,5

TABLE 4.2 – Répartitions granulométriques des trois sédiments étudiés

4.2.2 Résultats des extractions chimiques sélectives

La figure 4.1 présente les résultats des extractions chimiques réalisées sur les trois sédiments étudiés. Les résultats sont présentés en pourcentage d'éléments extraits ramenés à leur teneur totale. La présentation des résultats sous cette forme permet de comparer les trois sédiments puisqu'ils présentent des teneurs totales en métaux et majeurs différentes.

Seul le Mn est extrait dans la fraction « échangeable » pour le sédiment frais à hauteur de 2 % de sa teneur totale. Dans les sédiments mis en dépôt, en plus du Mn, le Cd et le Zn sont présents dans cette fraction. On observe une nette différence entre les deux dépôts pour le Cd qui est extrait à hauteur de 0.4 % et 4 % dans le sédiment sur liner et dans le drainé respectivement. Contrairement au Cd, les pourcentages de Zn rencontrés dans les deux dépôts sont comparables (2.6 % et 2.8 % pour le drainé et le liner respectivement).

Dans la fraction « oxydes de fer » les pourcentages de Fe extraits sont comparables pour les 3 sédiments (29 %, 35 % et 33 % pour le sédiment frais, drainé et sur liner respectivement). A part le Fe et le Mn, on retrouve peu de métaux dans le sédiment frais. Seul le Zn est extrait à hauteur de 6 % de sa teneur totale.

Pour les sédiments mis en dépôt, en plus du Zn, l'As, le Cd et le Pb sont également extraits. Pour tous ces éléments, les pourcentages extraits sont systématiquement supérieurs dans le sédiment drainé par rapport au sédiment sur liner. Dans ce dernier, 58 %, 1 %, 4 % et 45 % d'As, Cd, Pb et Zn sont extraits. Dans le sédiment drainé ces éléments sont extraits à hauteur de 70 %, 11 %, 12 % et 59 % respectivement.

Tous les métaux dosés sont extraits dans la fraction « matière organique » du sédiment frais. Les pourcentages d'As, Cd et Cu pour le sédiment sur liner sont proches de ceux observés dans le sédiment frais (29 %, 2 % et 9 % respectivement). Le pourcentage de Zn (44 %) est par contre plus proche de celui observé sur le sédiment drainé (57 %) que de celui obtenu sur le sédiment frais (18 %). En plus de celui en Zn, les pourcentages d'As, Cd et Cu sont également plus élevés dans le sédiment drainé. Les différences les plus marquées concernent le Cd et le Cu pour lesquels les pourcentages atteignent 67 % et 47 % respectivement alors qu'ils ne sont que de 2 % et 9 % dans le sédiment sur liner. Seuls les pourcentages de Fe et Mn sont plus élevés dans le sédiment frais par rapport à ce que l'on observe dans les sédiments mis en dépôt.

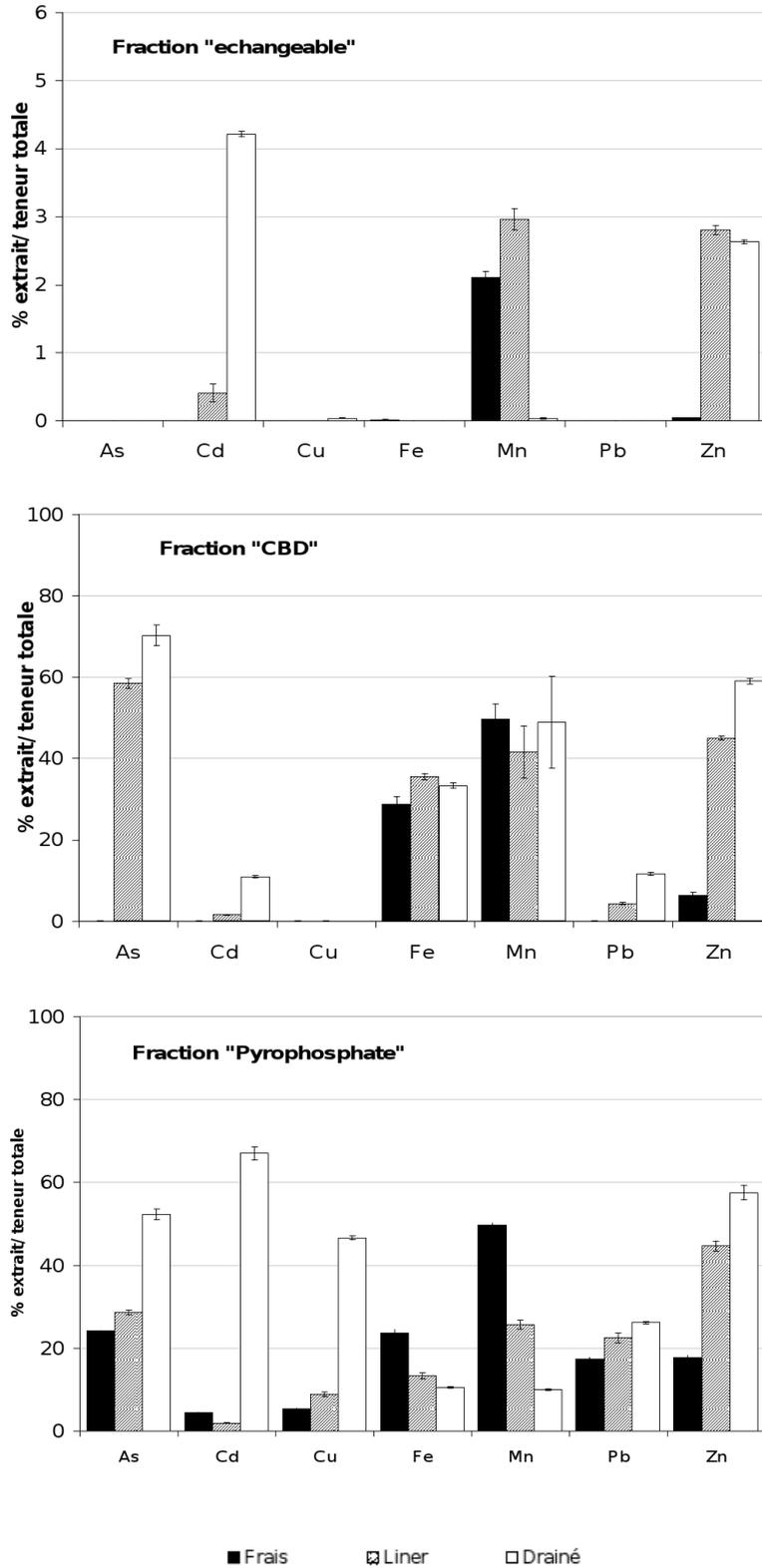


FIGURE 4.1 – Pourcentages d'éléments extraits dans les fractions « échangeable », « oxydes de fer » et « matière organique » sur le sédiment frais de la Scarpe et les sédiments du site de dépôt de Lallaing.

4.3 Discussion

La première observation à souligner est le peu de métaux extraits sur le sédiment frais à l'aide des réactifs utilisés contrairement aux deux sédiments mis en dépôt. Cela peut s'expliquer par une quantité importante de métaux associés à des sulfures en condition anoxique. Moins de 30 % du Zn total sont ici extraits sur le sédiment frais. Isaure et al. (2002) ont observé par EXAFS plus de 70 % du Zn total associé à des sulfures sur un sédiment frais de même origine, ce qui est comparable avec nos résultats.

La mise en dépôt provoque une oxydation des sulfures (Cauwenberg and Maes, 1997; Da Silva et al., 2002; Isaure et al., 2002; Osán et al., 2002; Huguet, 2009; Van Damme et al., 2010). Les métaux associés sont alors mobilisés et vont s'associer à de nouvelles phases qui se forment en condition oxydante : carbonates, oxyhydroxydes...

Le Cd et le Cu sont les éléments dont la spéciation est la plus affectée par le mode de dépôt. En particulier, leur association à la fraction matière organique est prépondérante dans le sédiment drainé alors qu'elle reste faible et proche de ce qui est observé sur le sédiment frais pour le sédiment déposé sur liner.

Lors d'une expérience de végétalisation de sédiments contaminés en laboratoire, Huguet (2009) identifie par EXAFS une association du Cd avec des composés organiques après 6 mois d'incubation avec ces cycles d'humidification-séchage sur les sédiments non végétalisés. Si les conditions d'hydromorphies inhérentes au dépôt sur liner semblent peu affecter la spéciation du Cd et du Cu dans la fraction « matière organique », un dépôt en conditions drainantes avec alternance de précipitations et de périodes sèches semble favoriser l'association de ces éléments avec la matière organique. La maturation de la matière organique est favorisée par les alternances climatiques, nous pouvons donc supposer ici que le Cd et le Cu sont associés à des molécules organiques plus condensées dans le dépôt drainé. Le pyrophosphate de sodium, réactif utilisé pour extraire cette fraction est d'ailleurs plus efficace pour dissoudre les substances humiques à forte aromaticité (Zaccone et al., 2007) ce qui vient appuyer l'hypothèse d'une maturité plus marquée de la matière organique dans le sédiment déposé en conditions drainantes par rapport à celui déposé sur liner.

Le Zn est beaucoup moins sensible aux conditions de dépôt que le Cu ou le Cd. Les proportions rencontrées dans les fractions matières organiques et oxydes de fer pour le sédiment drainé restent cependant légèrement supérieures à celles observées sur le sédiment déposé sur liner. Si, comme supposé précédemment, les conditions d'hydromorphies rencontrées dans le sédiment déposé sur liner sont en effet favorables à la persistance de sulfures métalliques, le Zn a tout de même été mobilisé. Cet élément est pourtant fréquemment reporté comme étant associé aux sulfures dans des proportions élevées (70 % pour Isaure

(2001)). Il est cependant important de souligner la solubilité plus élevée des sulfures de Zn en comparaison aux sulfures de Cd (Stumm and Morgan, 1996). La redistribution du Zn quelque soit le mode de dépôt pourrait alors être liée à une solubilité plus élevée de ZnS.

L'As est également affecté par le mode de dépôt et voit ainsi son association à la matière organique beaucoup plus élevée dans le sédiment drainé par rapport au sédiment déposé sur liner. Cette différenciation de comportement ne se retrouve, par contre, pas dans son association aux oxyhydroxydes de Fe qui est comparable quel que soit le mode de dépôt. L'affinité de l'As pour les oxyhydroxydes de Fe est connue (Drahota et al., 2009) et semble indépendante des conditions d'humidité du dépôt.

Enfin le Fe et le Mn ont des comportements similaires. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, les proportions de Fe dans la fraction oxyhydroxyde est comparable pour les trois sédiments. Cela sous entend d'une part, que le pool de Fe réductible n'augmente pas suite à la mise en dépôt mais également qu'il est insensible aux conditions de dépôt. Le pourcentage de Fe qui est associé aux oxyhydroxydes dans le sédiment frais est comparable à ce qui a été déterminé dans des sédiments de même origine (40 % pour Isaure (2001), 60 % pour Piou et al. (2009)). Le CBD est utilisé pour extraire la totalité du fer libre dans la matrice solide, nous pouvons donc supposer que bien que le Fe dans la fraction oxyhydroxydes de fer soit présent en proportions comparables dans les trois sédiments, l'état de cristallisation des oxydes diffère.

4.4 Conclusion

Les résultats obtenus suite à cette étude permettent de visualiser les changements majeurs de la spéciation des métaux et métalloïdes dans une matrice sédimentaire après plusieurs années de dépôt. Ils soulignent l'importance des conditions d'humidité dans lesquelles le dépôt sédimentaire est mis en place. 11 ans après sa mise en dépôt en conditions drainantes ou sur une membrane imperméable, la même matrice sédimentaire présente en effet des différences notables dans l'évolution de sa contamination. Des changements drastiques des pourcentages de Cu et de Cd sont en particulier observés dans la fraction « matière-organique » dans le dépôt drainé par rapport au liner. Le dépôt en conditions drainantes pourrait favoriser la formation de substances humiques différentes de celles présentes en conditions d'hydromorphie.

Compte tenu de ces résultats, il s'avère qu'en plus des variations des conditions climatiques, il est également nécessaire de tenir compte des conditions d'humidité inhérentes au dépôt. Il a été décidé de tenir compte de ce paramètre lors de la simulation du vieillissement

4.4 Conclusion

en laboratoire. Pour cela, nous avons choisi d'appliquer différents taux d'humidité à la matrice sédimentaire lors des phases de séchage des cycles d'humidification-séchage.

Chapitre **5**

Simulation du vieillissement en laboratoire

5.1	Protocole	92
5.2	Prélèvement et préparation des échantillons	99
5.3	Résultats des essais de simulation du vieillissement	102

Cette partie du travail a consisté à recréer au laboratoire les conditions auxquelles est soumis un dépôt de sédiment au cours du temps, par l'application de protocoles de vieillissement. Les paramètres que nous avons fait varier pour cela sont : le taux d'humidité et le renouvellement périodique concomittant de la solution du sol, les variations de ces paramètres étant représentatives des variations climatiques, alternance de précipitations et de périodes sèches, que subit le dépôt au cours de son vieillissement.

In situ, ces alternances peuvent provoquer le changement des paramètres physico-chimiques jouant sur la mobilité des métaux. Sur le site de dépôt expérimental de sédiments de curage étudié par Isaure (2001), de fortes variations du potentiel d'oxydoreduction des eaux de drainage du dépôt ont été constatées en fonction des variations climatiques et ce, même après plus de deux ans de mise en dépôt. Les concentrations en Zn rencontrées dans ces eaux sont influencées par ces variations. Les travaux réalisés par Piou et al. (2009), 10 ans plus tard, sur le même site permettent de souligner cet effet des saisons par un suivi de la spéciation des métaux à différentes périodes de l'année. Les auteurs constatent en effet une variation cyclique des concentrations en Fe, Mn, Cd et Zn dans la fraction liée à la matière organique des sédiments, qui augmentent en hiver et diminuent en été.

Nous cherchons ici à identifier plus précisément les mécanismes liés à ces changements de spéciation. Pour cela, l'application de différents protocoles de simulation du vieillissement au laboratoire s'est accompagnée d'une caractérisation exhaustive des matrices étudiées avant et pendant l'expérience. Ceci afin de visualiser les changements de distribution et de mobilité des métaux et d'identifier l'évolution des phases porteuses des métaux au cours du temps.

Nous cherchons à identifier les mécanismes principaux responsables de la mobilité des métaux au cours du vieillissement de la matrice sédimentaire. Ce travail repose sur l'hypothèse qu'une fois le sédiment sorti d'eau, les métaux et métalloïdes subissent un changement drastique de spéciation suivi d'alternances saisonnières. Les sédiments choisis doivent donc être relativement anciens (en terme de temps de dépôt) afin de s'affranchir de la première phase de mobilisation des métaux liée au brusque passage d'un milieu réducteur à oxydant. Cependant, l'étude portera également sur un sédiment frais afin de disposer d'outils de comparaison.

5.1 Protocole

Suite à la revue bibliographique, il a été décidé de réaliser la simulation du vieillissement via l'application de cycles d'humidification-séchage aux différentes matrices sédimentaires étudiées. Afin d'assurer l'homogénéité et la répétabilité des cycles appliqués, ceux-ci sont

5.1 Protocole

basés sur une teneur en eau à atteindre lors des phases de séchage plutôt que sur une durée. Ainsi, pour chaque cycle réalisé, les échantillons sont tous saturés en eau durant une période donnée (phase d'humidification) puis séchés via un drainage libre et évaporation jusqu'à atteindre une teneur en eau prédéfinie (phase de séchage).

5.1.1 Dispositif expérimental

Les sédiments sont placés dans des dispositifs expérimentaux mis en place en adéquation avec les objectifs de l'expérience (Figure 5.1). Ces dispositifs sont des contenants en HDPE d'environ 1 L ouverts à leur sommet pour permettre l'évaporation de l'eau contenue dans le sédiment. Ils sont équipés à leur base d'un tuyau d'évacuation en silicone permettant l'écoulement de l'eau de drainage. Chacun des dispositifs contient une couche drainante à sa base (granulats en HDPE) surmontée d'un géotextile en fibres plastique afin d'éviter un départ de particules avec les eaux de drainage.

La saturation des échantillons est réalisée par apport d'eau descendant avec homogénéisation manuelle de l'échantillon, le tuyau d'évacuation est alors fermé et le haut des contenants est recouvert d'un film plastique. Lors des phases de séchage des cycles de vieillissement, le tuyau d'évacuation et le haut du contenant sont ouverts.

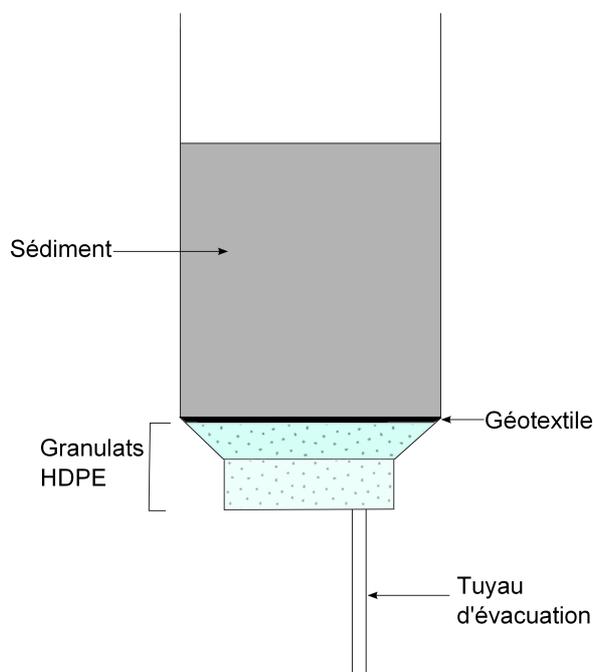


FIGURE 5.1 – Schéma représentatif du dispositif expérimental

5.1.2 Paramétrage des cycles

Le choix des teneurs en eau à atteindre lors des périodes de séchage a été fait afin de se placer dans des conditions représentatives de la réalité. Dans la littérature, les travaux reposant sur des cycles d'humidification-séchage sont souvent réalisés en prenant la valeur d'humidité correspondant à la capacité rétention (CR) comme référence (Tack et al., 2006; Piou, 2005; Han et al., 2001). Afin d'exacerber les mécanismes que nous cherchons ici à observer, les phases de séchage durent jusqu'à atteindre 20 % de la capacité de rétention du matériau étudié. Cette valeur de teneur en eau permet d'atteindre un séchage poussé des échantillons de sédiment et donc l'aération de la majorité des pores, susceptible de favoriser l'oxydation.

La capacité de rétention d'un sol est une teneur en eau volumique qui se détermine sur des échantillons structurés et dépend, entre autres, de la porosité du milieu. L'expérience réalisée ici concerne des échantillons homogènes non structurés, une teneur en eau volumique ne peut donc pas être prise comme référence. La teneur en eau massique correspondant à la capacité de rétention du matériau a donc été déterminée. Pour cela, le matériau placé dans les dispositifs expérimentaux a été porté à saturation puis laissé en drainage libre pendant 48 H selon le protocole utilisé par Tack et al. (2006). La teneur en eau massique obtenue par cette méthode lors du premier cycle de saturation-séchage est prise comme référence pour calculer la teneur en eau à atteindre lors des phases de séchage pour les cycles suivants soit 20 % de la capacité de rétention.

Lors des phases d'humidification il a été choisi de travailler avec un rapport massique liquide/solide de 1,25 soit une teneur en eau de 125 %. Ce choix résulte d'essais préliminaires visant à déterminer la quantité d'eau nécessaire pour que les échantillons soient recouverts d'une pellicule d'eau (environ 0,5 à 1 cm) sans ajouter une quantité trop élevée afin d'éviter une dilution trop importante des eaux de saturation récupérées après les phases de saturation. Les phases de saturation ont été réalisées avec de l'eau déionisée.

En parallèle des cycles d'humidification-séchage, des cycles comprenant un maintien des échantillons à l'état humide ont été réalisés. Ils comprennent des phases de saturation identiques à celles réalisées pour la simulation du vieillissement. Par contre, lors des phases de séchage, les échantillons sont conservés à une teneur en eau correspondant à 80 % de la capacité de rétention du matériau (et non pas 100 % pour éviter les écoulements d'eau possibles lorsqu'on est en limite de capacité). Pour cela, les dispositifs expérimentaux sont conditionnés comme pour les cycles de vieillissement jusqu'à ce que le sédiment atteigne 80% de sa capacité de rétention. Ils sont ensuite recouverts d'un film plastique pour éviter l'évaporation d'eau.

5.1 Protocole

La figure 5.2 présente les deux protocoles de vieillissement mis en place :

- 80 % CR : les échantillons sont gardés humides pendant les phases de séchage (80 % de la CR pour éviter les écoulements), puis saturés ($L/S = 1,25$) ;
- 20 % CR : les échantillons sont séchés jusqu'à atteindre 20 % de leur capacité de rétention, puis saturés ;

5.1.3 Paramètres déterminés lors de la mise en place

En début d'expérience, avant de mettre en place le sédiment dans les dispositifs, sa teneur en eau massique (ω) et sa teneur en matière sèche (T_s) sont déterminées :

$$\omega = \frac{(m_h - m_s)}{m_s} \times 100$$

Avec

ω = teneur en eau massique (%)

m_h = masse du sédiment humide (g)

m_s = masse du sédiment séché (g)

$$T_s = \frac{m_s}{m_h} \times 100$$

Avec

T_s = teneur en matière sèche (%)

m_h = masse du sédiment humide (g)

m_s = masse du sédiment séché (g)

Lorsque le sédiment est mis en place dans les dispositifs, sa masse humide (m_h) et son taux de matière sèche (T_s) sont connus. L'équivalent sec (m_s) de la masse humide m_h est alors :

$$m_s = \frac{m_h}{100} \times T_s$$

5.1.4 Contrôle de la teneur en eau dans les dispositifs de vieillissement

Les masses à atteindre lors des phases de séchage sont calculées en se basant sur la teneur en eau massique à 20 % ou 80 % de la capacité de rétention selon le protocole appliqué. Connaissant la masse sèche de sédiment initialement placée dans chacun des dispositifs ainsi que la masse de ceux-ci, la masse d'eau présente à l'instant t dans les dispositifs de vieillissement est déduite par pesée des dispositifs complets. Tous les paramètres utiles au calcul de la teneur en eau massique sont alors connus.

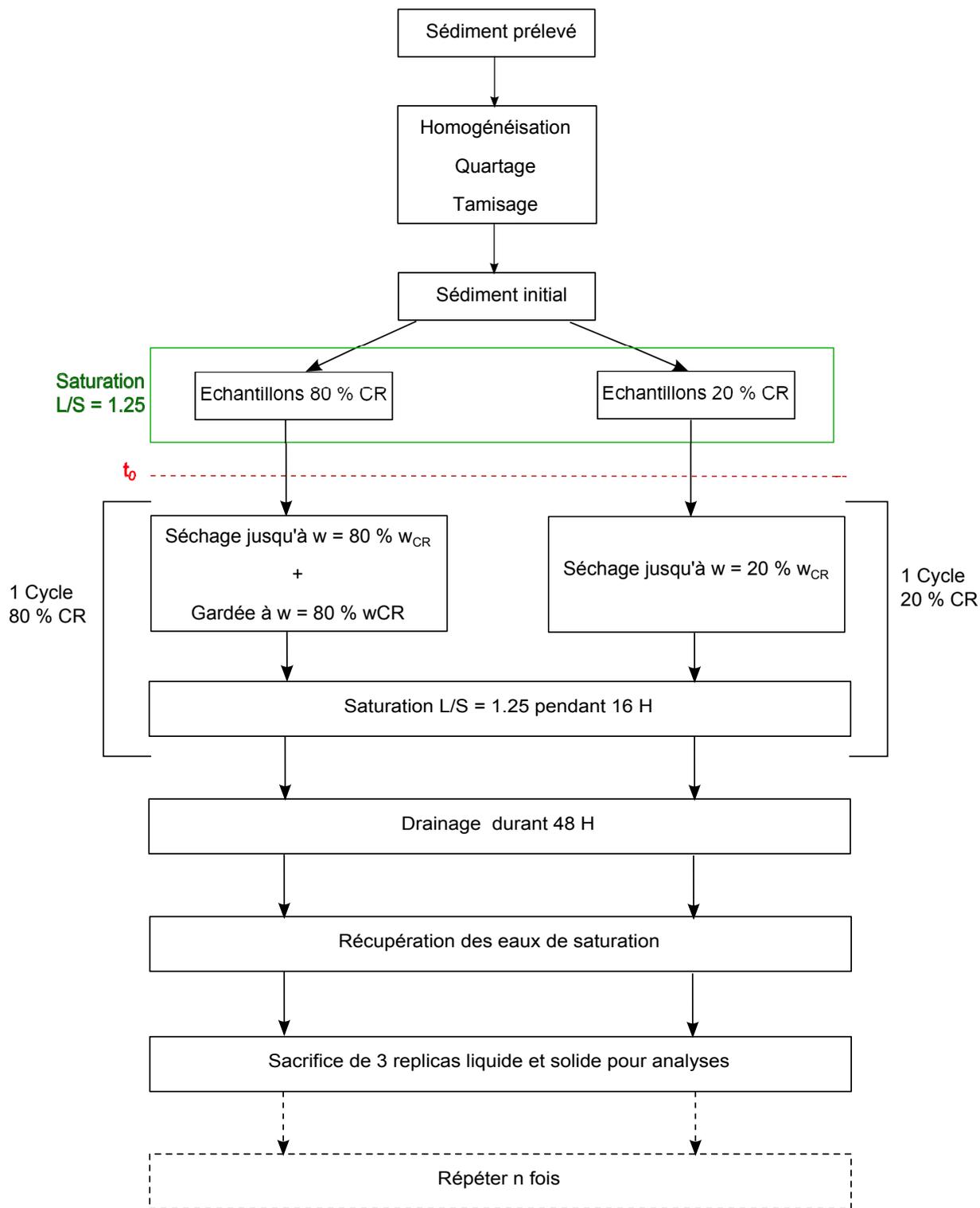


FIGURE 5.2 – Schéma représentatif des différentes étapes du protocole de vieillissement en laboratoire

5.1.5 Caractérisation et analyses

Un certain nombre de paramètres ont été acquis sur les phases solides et liquides des sédiments étudiés. Certains sur les sédiments initiaux, d'autres tout au long de l'essai de vieillissement. La figure 5.3 regroupe l'ensemble des essais de caractérisation et les analyses réalisées avant et pendant la simulation de vieillissement.

La première phase du travail a consisté en une caractérisation précise des matrices retenues pour l'étude. Cette caractérisation va permettre une comparaison entre sédiments initiaux et sédiments ayant subi un protocole de vieillissement. Elle fournira également des informations nécessaires au paramétrage des essais menés par la suite.

La fin de chaque cycle correspond à une phase de saturation d'une durée de 16 H. Cette durée est estimée suffisante pour obtenir un équilibre correct entre la solution du sol et le sédiment. Suite à la phase de saturation, les dispositifs expérimentaux dans lesquels sont placés les échantillons sont ouverts à leur base afin de permettre le drainage des eaux de saturation durant 48 H.

Après ces 48H, les eaux de saturation drainées sont récupérées et les paramètres physico-chimiques mesurés (pH, Eh, Température, conductivité). Elles sont ensuite divisées en plusieurs sous-échantillons, une partie acidifiée à pH inférieur à 2 et conservée en chambre froide pour le dosage des métaux et des éléments majeurs, l'autre partie non acidifiée et conservée à -18 °C pour le dosage des anions et du carbone.

Les échantillons solides sont également récupérés après les 48 H de drainage, conditionnés dans des flacons en HDPE fermés hermétiquement, puis placés en chambre froide à 4°C. Les lixiviations et les extractions chimiques sélectives sont réalisées sur ces échantillons solides préalablement homogénéisés.

L'ensemble des protocoles de caractérisation et d'analyses des phases solides et liquides réalisées est détaillé dans le chapitre 2.

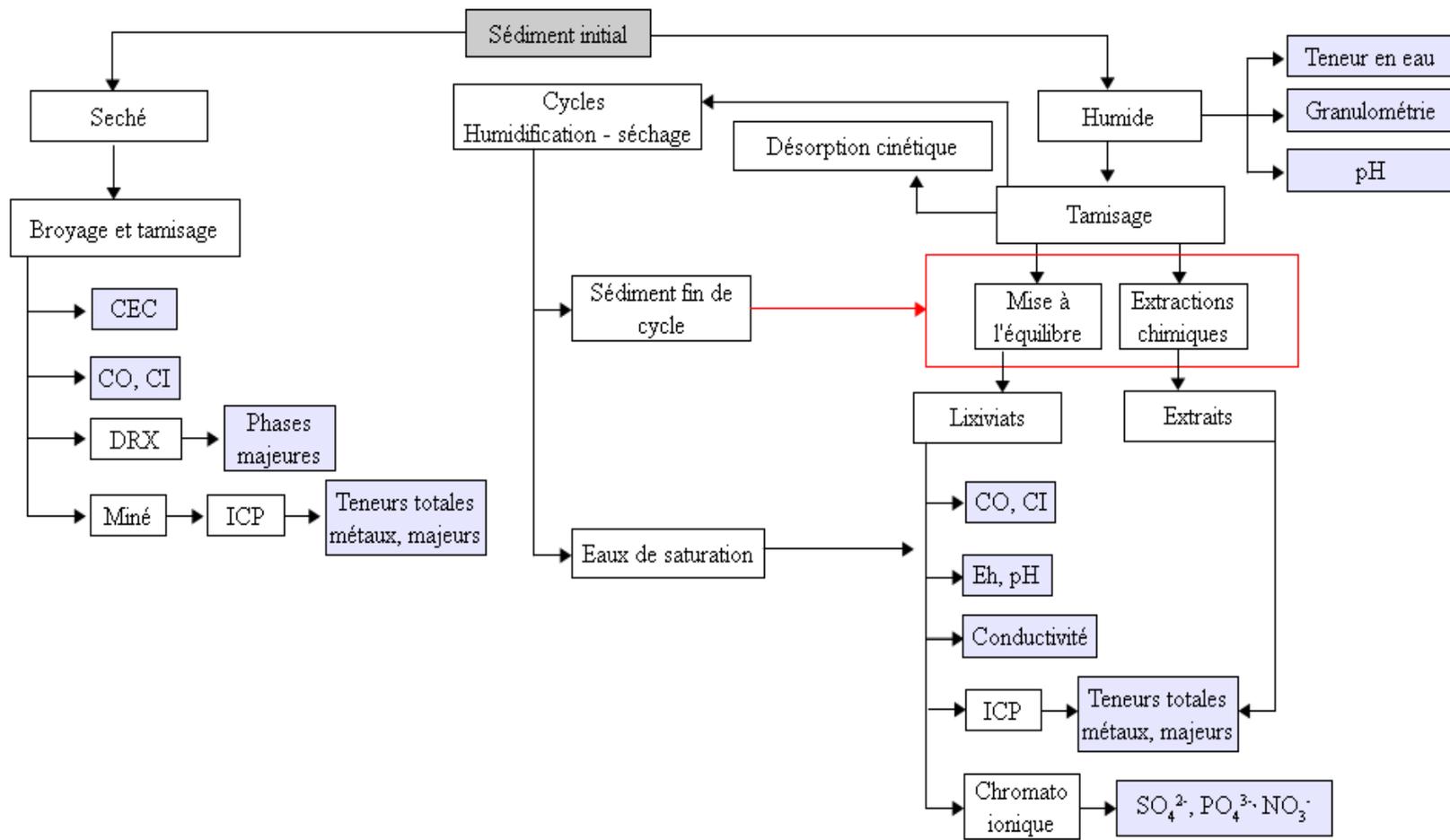
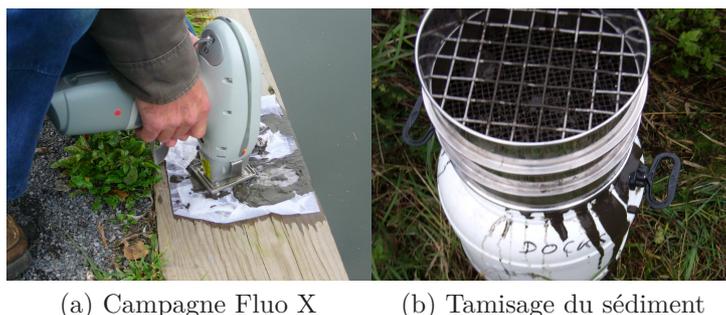


FIGURE 5.3 – Organigramme présentant les analyses réalisées lors des différentes étapes du protocole de vieillissement



(a) Campagne Fluo X (b) Tamisage du sédiment

FIGURE 5.4 – Prélèvement du sédiment frais

5.2 Prélèvement et préparation des échantillons

5.2.1 Sédiment frais

En premier lieu, nous avons cherché à prélever du sédiment frais dans le cas de Lens, dans le but de travailler sur le sédiment d'origine du site de dépôt de Courrières-les-Lens. Une campagne de caractérisation rapide in situ a été réalisée en vue de localiser une zone du canal présentant un niveau de contamination compatible avec les expériences à réaliser. Pour cela, des échantillons de sédiments prélevés à l'aide d'un seau ont été caractérisés en bordure de canal à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X portable. Cet appareil permet une évaluation immédiate des teneurs élémentaires de la plupart des métaux des échantillons naturels (Figure 5.4a). Ces campagnes n'ont pas permis de localiser une zone du canal présentant le niveau de contamination recherché. En effet, les teneurs en Cd étaient systématiquement inférieures à la limite de détection de l'appareil.

Le choix du sédiment frais s'est donc porté sur un autre canal de la région. Les sédiments ont été prélevés dans le canal de la Scarpe au niveau de la commune de Râches (chapitre 2). Environ 60 litres de sédiments humides ont été prélevés à l'aide d'un seau. Les sédiments ont été tamisés humides à 2 cm puis 5 mm sur site (Figure 5.4b) et stockés dans des fûts. Une hauteur d'eau d'environ 20 cm a été laissée en surface du sédiment dans les fûts afin de préserver l'anoxie durant le transport et le stockage.

De retour au laboratoire, le sédiment frais a été tamisé à 2 mm à l'état humide puis laissé à décanter une nuit. L'eau présente en surface du sédiment a ensuite été ôtée afin de réduire la teneur en eau du sédiment.

Une partie du sédiment a été gardée en l'état afin d'être caractérisée.

Le reste du sédiment a été placé dans les dispositifs mis en place pour réaliser les cycles d'humidification-séchage. Nous avons décidé de réaliser 3 cycles d'humidification-séchage sur ce sédiment. A chaque fin de cycle, 3 répliques sont sacrifiées pour analyses pour chacun des protocoles mis en place, 3 répliques sont de plus nécessaires pour la caractérisation à

T₀. Au total, 21 dispositifs expérimentaux ont donc été remplis de sédiment. Le sédiment étant initialement conditionné dans un fût, il a été homogénéisé régulièrement au cours du remplissage des dispositifs expérimentaux, à l'aide d'un mélangeur à peinture, afin d'assurer une bonne répartition de l'eau qu'il contenait.

5.2.2 Sédiment mis en dépôt

Environ 40 kg de sédiments ont été prélevés sur le site de Courrières les Lens (chapitre 2) à l'aide d'une pelle manuelle (les racines et débris divers les plus volumineux ont été éliminés sur le terrain) puis emballés dans des sacs en plastique. De retour au laboratoire, les sédiments ont été homogénéisés et tamisés à l'état humide à 2 mm (le refus à 2 mm, principalement constitué de cailloux, graviers et racines, était en faible quantité et a été éliminé). Ils ont ensuite été quartés à l'aide d'un quarter mécanique en 4 échantillons d'environ 10 kg chacun. Un dosage des teneurs totales en métaux et majeurs a été réalisé sur plusieurs sous-échantillons de chacun des 4 échantillons de 10 kg afin de s'assurer de l'homogénéité inter échantillons.

L'expérience prévoyant 10 cycles d'humidification-séchage sur ce sédiment, 63 dispositifs expérimentaux ont donc été mis en place au total. Ils ont été remplis de sédiments à l'aide d'une pelle à main avec homogénéisation régulière du sédiment.

5.2.3 Caractéristiques des sédiments

Les caractéristiques des sédiments sont présentées dans les tableaux 5.1 et 5.2. Le tableau 5.1 présente les teneurs pseudo-totales en métaux, métalloïdes et éléments majeurs obtenues suite à une minéralisation à l'eau régale et un dosage par ICP-AES.

Les métaux et métalloïdes sont plus concentrés dans le sédiment de Courrières-les-Lens que dans le sédiment de la Scarpe sauf dans le cas de Zn. Le sédiment de la Scarpe présente également des teneurs en Ca et P plus élevées que dans le sédiment de Courrières-les-Lens.

Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que la répartition granulométrique des sédiments sont présentées dans le tableau 5.2. Les deux sédiments présentent des teneurs en carbone organique ainsi qu'en carbonates relativement élevées.

D'après le triangle des textures de l'USDA, le sédiment de Courrières les Lens est limono-argileux fin et celui du canal de la Scarpe limoneux. Cependant, la fraction fine (limons fins et argile) reconnue comme très reactive est comparable pour les deux sédiments.

Les phases majeures identifiées par DRX dans le sédiment de Courrières-les-Lens sont le quartz et la calcite. Le spectre DRX permet d'identifier plusieurs phases minoritaires dont la wurtzite (ZnS), la pyrite et le gypse.

5.2 Prélèvement et préparation des échantillons

Eléments	Courrières les Lens	Scarpe
Al	24728 ±2644	22730 ±753
As	57 ±1	12 ±0.3
Ca	68156 ±484	77761 ±855
Cd	100 ±1	57 ±1
Cu	227 ±3	179 ±4
Fe	20512 ±330	22029 ±287
Mg	4880 ±123	4088 ±55
Mn	285 ±3	337 ±4
P	1445 ±16	3485 ±20
Pb	782 ±11	339 ±3
Zn	1059 ±11	2077 ±12

TABLE 5.1 – Teneurs pseudo totales ± écart – type (mg.kg^{-1} de matière sèche, 3 répliques)

Répartition granulométrique (% massique)	Courrières les Lens	Scarpe
Argiles ($< 2 \mu\text{m}$)	27.6	24.9
Limons fins ($2/20 \mu\text{m}$)	30.6	33
Limons grossiers ($20/50 \mu\text{m}$)	26.1	15
Sables fins ($50/200 \mu\text{m}$)	11.4	8.3
Sables grossiers ($200/2000 \mu\text{m}$)	4.3	18.8
COT (%)	11.5 ±0.16	8.3 ±0.10
CaCO ₃ (%)	16.6 ±0.29	16.5 ±0.28
CEC (cmol.kg^{-1})	15.30 ±0.24	18.47 ±0.29

TABLE 5.2 – Caractéristiques générales des sédiments

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

5.3.1 Résultats obtenus sur les sédiments frais du canal de la Scarpe

La simulation de vieillissement a été réalisée sur un sédiment frais afin, notamment, de tester la robustesse des protocoles mis en place. Les mécanismes qui entrent en jeu lors de l'oxydation d'un sédiment frais sont, effectivement, relativement bien connus. Les résultats obtenus ici permettront donc de valider les protocoles d'humidification-séchage. Nous comparerons en particulier les résultats à ceux obtenus en conditions de terrain par Isaure (2001) sur la même matrice sédimentaire. Les essais sur ce sédiment n'étant pas l'objet final de ce travail, seuls 3 cycles d'humidification-séchage ont été réalisés.

5.3.1.1 Résultats obtenus sur les eaux de saturation

Les eaux de saturation sont les eaux utilisées lors des phases d'humidification des cycles d'humidification - séchage (eau déionisée). Elles sont en contact durant 16 H avec les échantillons de sédiments dans les dispositifs expérimentaux fermés. Après ces 16 H de contact, les dispositifs sont ouverts et les échantillons sont laissés en drainage libre durant 2 jours. Les eaux de saturation sont récupérées à ce moment. Les figures de ce chapitre montrent l'évolution des paramètres mesurés à T_0 c'est à dire sur la matrice ayant subi une saturation et à la fin de chacun des trois cycles. Sur chaque figure sont représentés les résultats obtenus pour les échantillons maintenus à 80 % CR et 20 % CR.

Pour les deux protocoles, il y a une augmentation du potentiel d'oxydoréduction entre T_0 et le premier cycle dans ces eaux (figure 5.5). Le Eh passe de -130 mV à -54 mV et +4 mV dans les échantillons 80 % CR et 20 % CR respectivement. La mesure électrochimique du Eh dans le cas d'échantillons naturels, n'est qu'une valeur indicative des couples redox en jeu. Son interprétation est délicate en raison des cinétiques de réactions et de l'hétérogénéité des échantillons (Stumm and Morgan, 1996). Cette évolution peut toutefois être interprétée comme l'influence de l'oxygène de l'air sur les réactions redox dans les sédiments. Lors des cycles suivants, le Eh mesuré est similaire, légèrement négatif, pour les deux protocoles ce qui traduit qu'un même couple redox impose l'activité des électrons dans tous les échantillons à ce stade d'évolution des sédiments.

Pour les deux protocoles, les concentrations en sulfates augmentent fortement suite au premier cycle d'humidification-séchage. Elles sont initialement inférieures à la limite de quantification et atteignent 1 300 et 1 400 mg.L⁻¹ respectivement au premier cycle. Cette

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

augmentation des concentrations en sulfates pourrait être due à l'oxydation des sulfures suite à l'apport d'oxygène. Elle est fréquemment observée lors de l'oxydation de sédiments frais (Lors et al., 2004; Stephens et al., 2001; Caille et al., 2003). In situ, Isaure (2001) observe des concentrations en sulfates qui, initialement égale à environ 200 mg.L^{-1} , atteignent près de $1\,500 \text{ mg.L}^{-1}$ en moins de 2 semaines dans les eaux de drainage d'un dépôt expérimental de sédiments de curage. Il est intéressant de souligner que les concentrations que nous obtenons au laboratoire suite à l'application des protocoles de vieillissement sont comparables dès le premier cycle à ce que l'auteur observe en conditions de terrain après plusieurs semaines de dépôt.

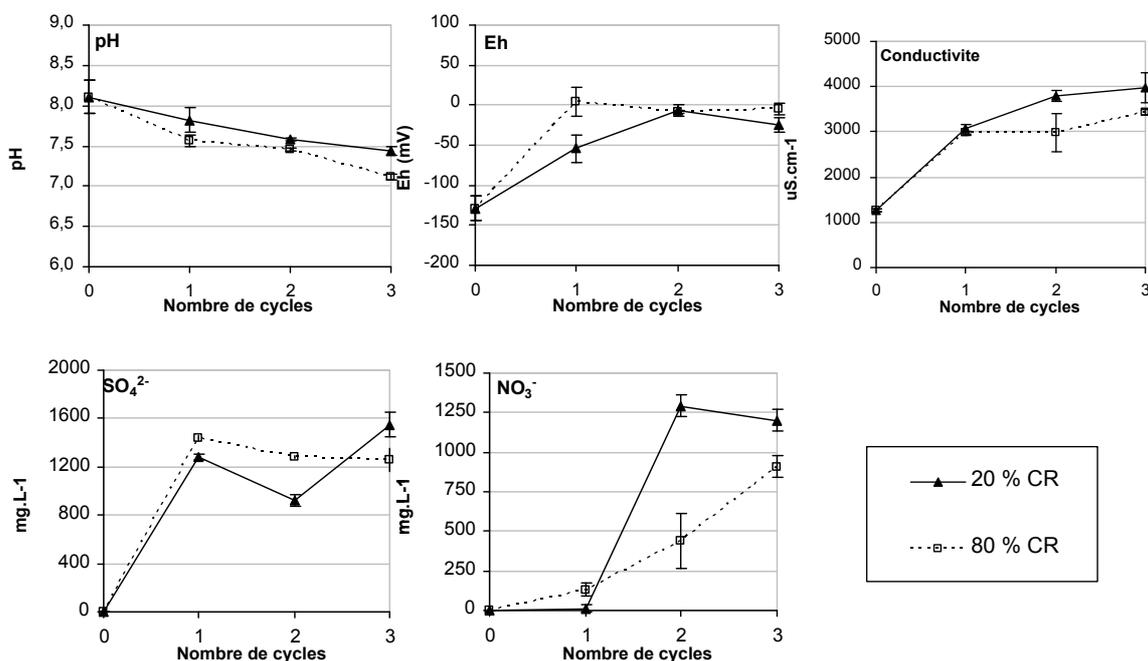


FIGURE 5.5 – Evolution du pH, de la conductivité, du potentiel d'oxydo-réduction et des concentrations en anions dans les eaux de saturation du sédiment frais.

Après cette forte augmentation, les concentrations en sulfates diminuent légèrement lors des deux cycles suivants pour les échantillons 80 % CR. Dans les échantillons 20 % CR, il y a également une diminution, plus marquée, suite au second cycle, mais les concentrations en sulfates augmentent de nouveau au troisième cycle d'humidification-séchage. A part en fin d'essai où les tendances s'inversent, les échantillons 80 % CR présentent des concentrations en sulfates plus élevées que les échantillons 20 % CR.

L'oxydation des sulfures est productrice de protons ce qui entraîne une acidification du milieu. Ici le pH diminue au cours des cycles d'humidification-séchage appliqués au sédiment frais. Cette diminution est légèrement plus marquée dans les eaux des échantillons 80% CR (1 unité pH) que dans celles des échantillons 20% CR (0.7 unité pH) (Figure 5.5).

Ce résultat est cohérent avec l'évolution des concentrations en sulfate décrite ci-dessus : le pH est d'autant plus bas que la concentration en sulfates est élevée ce qui confirme une oxydation plus avancée des sulfures dans les échantillons maintenus à 80 % de leur CR. Au vu des conditions d'humidité imposées aux échantillons 80% CR (plus de pores restent saturés en eau, ils disposent donc de moins d'oxygène), nous pourrions nous attendre à une oxydation moins importante des sulfures par rapport aux échantillons 20% CR et donc à une acidification plus faible des eaux de saturation des échantillons 80 % CR. Il semble que cette hypothèse ne se vérifie pas pour le moment et qu'au contraire, le maintien de la teneur en eau permet une oxydation plus importante, probablement en lien avec une activité microbienne que l'absence de séchage maintient à un niveau élevé plus longtemps.

Concernant le pH, le sédiment présente un effet tampon induit par la dissolution des carbonates, susceptible de venir palier l'acidification. Sur un sédiment frais pauvre en carbonates, Calmano et al. (1993) observent une diminution de près de 4 unités pH en 5 jours d'oxydation. Les diminutions de pH observées ici sont relativement faibles en comparaison et viennent confirmer l'effet tampon joué par les carbonates. Une augmentation des concentrations en Ca et Mg dans les eaux de saturation est par ailleurs constatée, indiquant la possibilité de la dissolution de carbonates de calcium et de magnésium (Figure 5.8). Les concentrations en ces éléments sont de plus corrélées négativement avec les pH mesurés et les coefficients de corrélation obtenus (Ca-pH : 0.87 et 0.89, Mg-pH : 0.78 et 0.89 pour les eaux de saturation 80 % CR et 20 % CR respectivement) viennent confirmer la mise en solution de ces éléments en réponse à l'acidification du milieu. Les valeurs de pH relevées dans les eaux de saturation sont comparables à ce qu'observe Isaure (2001) en conditions de terrain. Elle constate de fortes diminutions de ce paramètre suite aux périodes de sécheresse, puis de légères réaugmentations en périodes plus humides. Globalement, elle constate sur 28 mois de suivi, une diminution de quelques dixièmes d'unité pH, initialement à environ 8. La diminution de pH est plus élevée et plus rapide lors des essais en laboratoire réalisés ici. Les protocoles appliqués permettent donc d'arriver, en trois cycles d'humidification-séchage, à une acidification des eaux de saturation comparable à ce qui est constaté après plus de deux ans de mise en dépôt d'un sédiment frais.

Une très forte augmentation de la conductivité suite au premier cycle d'humidification-séchage (+ 2 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ environ pour les deux protocoles) est constatée (Figure 5.5). In situ, Isaure (2001) constate également une augmentation brutale de la conductivité dans les eaux de drainage du site de dépôt expérimental quelques jours après la mise en dépôt du sédiment. Les valeurs qu'elle relève sont d'ailleurs comparables à ce que nous observons en laboratoire (3 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ en quelques jours de dépôt, 3 000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ après 1 cycle). Après 3 cycles, elle est de 3 500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les eaux de saturation des échantillons 80

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

% CR et de $4\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ environ pour celles des échantillons 20 % CR. Ces valeurs sont également du même ordre de grandeur que celles obtenues par Isaure (2001) qui constate, excepté des augmentations ponctuelles, une stabilisation de la conductivité à environ $2\,500 - 3\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Tout comme l'évolution du pH et des concentrations en sulfates, la conductivité des eaux de saturation présente une évolution comparable à ce qui est observé en conditions de terrain, venant appuyer la pertinence des protocoles appliqués pour simuler le vieillissement des sédiments.

Cette augmentation de la conductivité est probablement liée à la mise en solution des éléments lors de l'oxydation des sulfures. Nous avons calculé la conductivité induite par les ions sulfates (Figure 5.6). Ce calcul montre, qu'excepté à T_0 , elle représente plus de 40 % et 60 % de la conductivité totale dans les eaux de saturation 20 % CR et 80 % CR respectivement. La mise en solution de ces composés peut alors être considérée comme le mécanisme majeur responsable de l'augmentation de la conductivité.

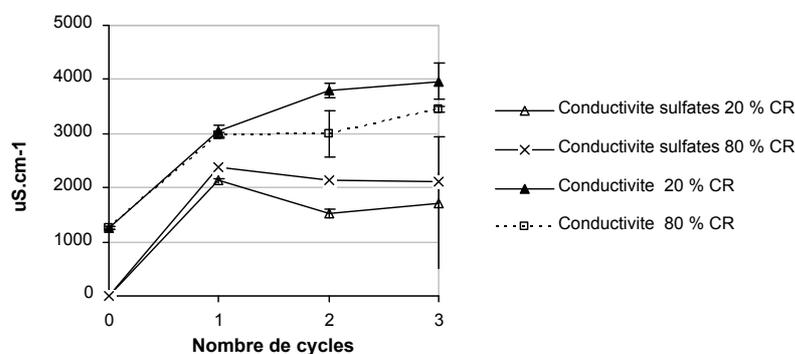


FIGURE 5.6 – Evolution de la conductivité des eaux de saturation du sédiment frais et de la conductivité calculée des sulfates en solution.

Pour les deux protocoles, les concentrations en nitrates augmentent au cours de l'essai. Dans les eaux de saturation des échantillons 20 % CR, elle est initialement inférieure à la limite de quantification. Les nitrates commencent à être quantifiés dans les eaux de saturation de ces échantillons à partir du second cycle d'humidification-séchage à hauteur de $1\,300\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ puis diminuent à $1\,200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ au troisième cycle. Dans les échantillons 80 % CR, les nitrates sont présents dès le premier cycle à une concentration d'environ $130\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et augmentent régulièrement pour atteindre $900\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à la fin de l'essai.

Cette mise en solution est le signe d'une reprise de l'activité microbiologique aérobie stimulée par l'oxydation du sédiment initialement à l'état réduit. Les concentrations en nitrates sont d'ailleurs plus élevées dans les échantillons 20 % CR qui présentent des conditions favorables à ce type d'activité microbiologique. En effet, la nitrification dans les sols est due à l'activité de bactéries du type *Nitrobacter* qui est aérobie stricte et dont l'activité diminue avec la diminution de l'aération (Stengel, 1998). L'activité des bactéries

nitrifiantes est dépendante, outre la quantité d'oxygène, de nombreux facteurs dont le pH. Le pH légèrement plus acide dans les eaux de saturation des échantillons 80 % CR est susceptible d'entraîner une diminution notable de la nitrification (Sauvé et al., 1999; Ste-Marie and Paré, 1999) venant s'ajouter à la diminution engendrée par les plus faibles quantités d'oxygène.

Les concentrations en carbone organique dissous mesurées sont différentes selon le protocole appliqué. Dans les eaux de saturation des échantillons 80 % CR, la concentration en carbone organique double suite au premier cycle d'humidification-séchage (de 50 mg.L⁻¹ à 100 mg.L⁻¹). Elle diminue ensuite à 30 mg.L⁻¹ et reste à cette valeur jusqu'au 3^{ème} cycle. Dans les eaux de saturation 20 % CR, la concentration en carbone organique est stable à environ 40 mg.L⁻¹ en début d'essai. Après le deuxième cycle d'humidification-séchage, elle augmente pour atteindre approximativement 100 mg.L⁻¹ et reste stable à cette valeur jusqu'à la fin de l'essai.

Le carbone inorganique dissous est présent à hauteur de 100 mg.L⁻¹ dans les eaux de saturation à T₀. Il diminue fortement suite au premier cycle pour arriver à 12 mg.L⁻¹ dans les échantillons 20 % CR et 40 mg.L⁻¹ dans les échantillons 80 % CR. Pour ces derniers, les concentrations continuent ensuite de diminuer jusqu'à atteindre environ 7 mg.L⁻¹. Dans les échantillons 20 % CR, elles restent proches de 15 mg.L⁻¹ jusqu'à la fin de l'essai.

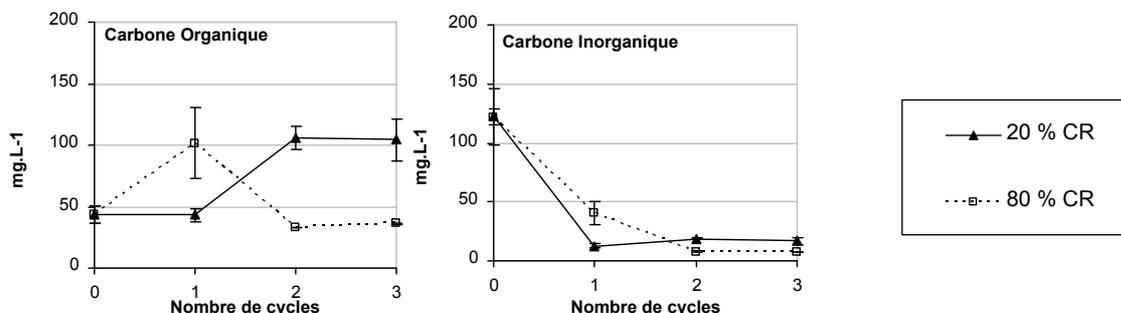


FIGURE 5.7 – Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les eaux de saturation du sédiment frais.

La figure 5.8 présente les concentrations en métaux, métalloïdes et éléments majeurs dans les eaux de saturation. Les concentrations en Al, As et Pb restent inférieures à la limite de quantification tout au long de l'essai.

Les concentrations en Cd, Cu et Zn, inférieures à la limite de quantification à T₀, augmentent sur la durée de l'essai et les concentrations les plus élevées sont rencontrées pour le Zn. A la fin de l'essai, cet élément est présent à hauteur de 4 mg.L⁻¹ et 5.5 mg.L⁻¹ pour les échantillons 20 % CR et 80 % CR respectivement. Les concentrations en Zn dans les

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

eaux de saturation sont plus élevées que celles en Cd et Cu. Cela peut s'expliquer, d'une part, par la teneur pseudo totale en Zn beaucoup plus élevée par rapport à celles de Cd et Cu (2 077, 57 et 179 mg.L⁻¹ respectivement) et d'autre part par la plus grande solubilité des sulfures de Zn (voir chapitre 1) par rapport aux sulfures de Cd et de Cu.

Le Cd est mis en solution de manière plus marquée suite au second cycle d'humidification-séchage (+ 0.08 et + 0.07 mg.L⁻¹ pour les échantillons 20 % CR et 80 % CR respectivement). Les concentrations sont ensuite plus stables. Malgré une teneur pseudo-totale en Cd trois fois plus faible que celle en Cu, les concentrations de Cd en solution restent plus élevées que celles de Cu. Les concentrations en Cu dans les eaux de saturation des échantillons 80% CR augmentent suite au premier cycle mais diminuent ensuite pour rester stables lors du 2^{ème} et du 3^{ème} cycle.

Isaure (2001) constate en conditions de terrain des pics de concentrations en Zn, Cd et Cu lors de précipitations suite à des périodes sèches. Ces pics atteignent des concentrations de plus en plus élevées au cours du vieillissement du dépôt (1.5 mg.L⁻¹ après 10 mois de dépôt, puis 16 mg.L⁻¹ après 13 mois de dépôt et 23 mg.L⁻¹ après 2 ans et un mois de dépôt pour le Zn). Les cycles que nous appliquons au laboratoire sont comparables à ces événements (séchage poussé puis saturation) et provoquent effectivement une augmentation des concentrations de ces éléments dans les eaux de drainage.

Après une forte diminution des concentrations en Fe et Mn au premier cycle. Elles augmentent lors du second cycle pour les échantillons 20% CR alors qu'elles tendent à diminuer sur la totalité de l'essai. La diminution des concentrations en ces éléments pourrait être attribuée à leur oxydation et à la cristallisation d'oxyhydroxydes. Un tel comportement du fer est fréquemment observé lors de l'oxydation d'un sédiment frais et est généralement attribué à une mise en solution due à l'oxydation des sulfures dans un premier temps suivie de la formation d'oxyhydroxydes de fer (Lors et al., 2004; Stephens et al., 2001). Les résultats obtenus lors de l'expérience sur l'incidence du séchage sur l'extraction au pyrophosphate et CBD (chapitre 3), suggèrent que cette mise en solution est également très liée à l'oxydation de la matière organique. En plaçant les eaux de saturation dans le diagramme pe-pH présentant les principaux domaines d'oxydo-réduction du Fe (Figure 5.9) nous pouvons constater que les conditions physico-chimiques relevées ici sont propices à la présence d'oxyhydroxydes de Fe.

Le P tend à augmenter sur la durée de l'essai. Présent à hauteur de 0.5 mg.L⁻¹ à T₀ il atteint 1.1 mg.L⁻¹ dans les échantillons 20 % CR et 0.7 mg.L⁻¹ dans les échantillons 80 % CR à la fin de l'essai. Dans les sédiments frais, le phosphore est principalement sous forme de strengite (FePO₄(H₂O)₂) et de vivianite (Fe₃(PO₄)₂(H₂O)₈), composés contenant du Fe²⁺ (Berner, 1980). L'oxydation du sédiment entraîne une oxydation du Fe²⁺ ce qui peut expliquer la mise en solution du phosphore contenu dans ces composés. La minéralisation

de la matière organique est probablement également une source importante de phosphore en solution. Ces derniers présentent de nombreuses affinités pour les hydroxydes de fer et divers métaux avec lesquels ils sont susceptibles de précipiter. La dynamique de cet élément ne peut être établie rapidement.

Les concentrations en Ca et Mg augmentent fortement suite au premier cycle d'humidification séchage. Les concentrations en Ca passent de 180 mg.L^{-1} à plus de 600 mg.L^{-1} entre T_0 et le premier cycle. Elles continuent ensuite à augmenter pour les deux protocoles pour atteindre 800 mg.L^{-1} et 700 mg.L^{-1} dans les échantillons 20 % CR et 80 % CR. Les concentrations en Mg quant à elles passent de 20 à 40 mg.L^{-1} entre T_0 et le premier cycle et restent proches de cette valeur jusqu'à la fin de l'essai pour les deux protocoles. Comme souligné précédemment, la forte mise en solution de Ca et Mg est due à la dissolution de carbonates venant tamponner l'acidification du milieu suite à l'oxydation des sulfures.

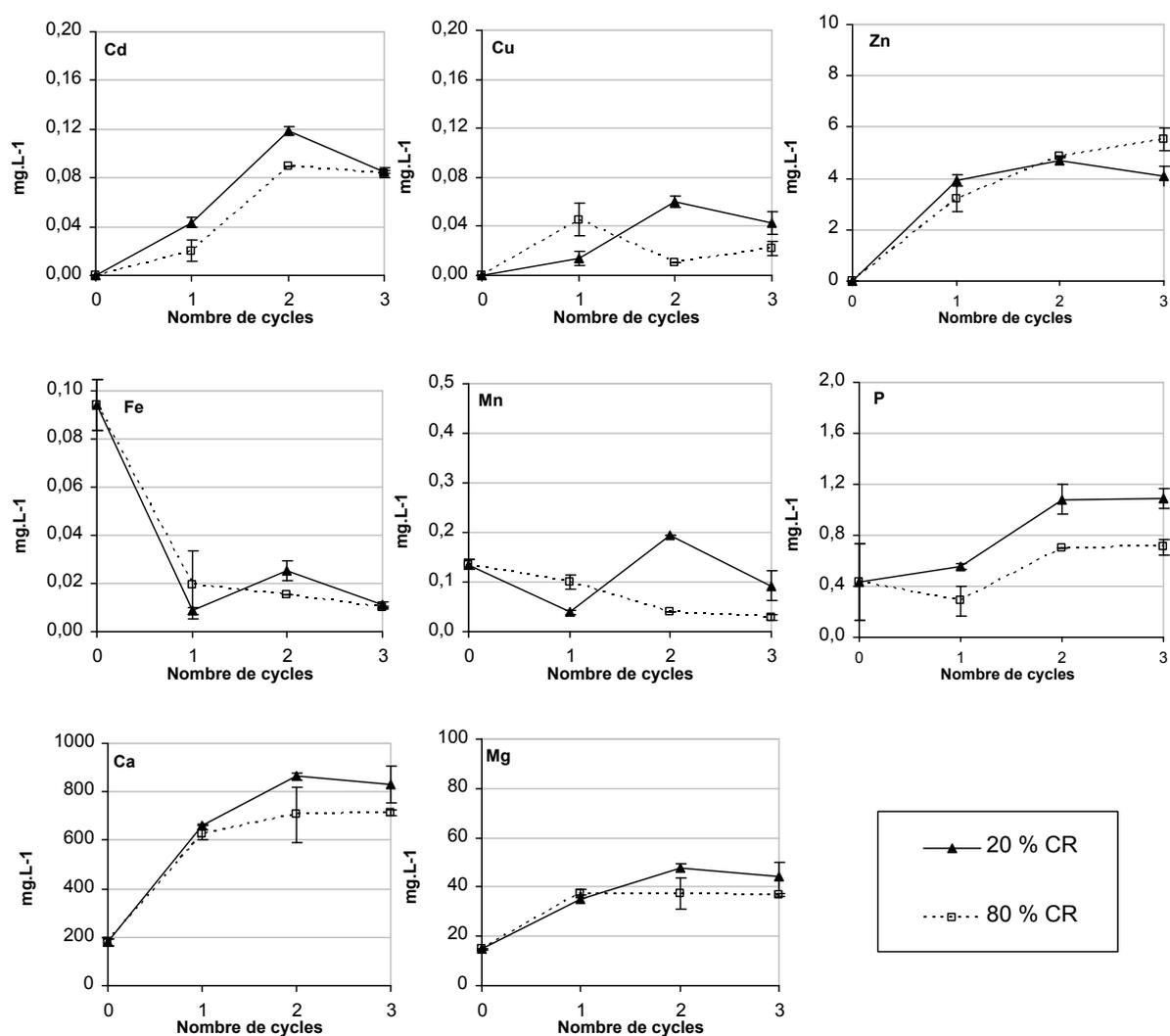


FIGURE 5.8 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les eaux de saturation du sédiment frais.

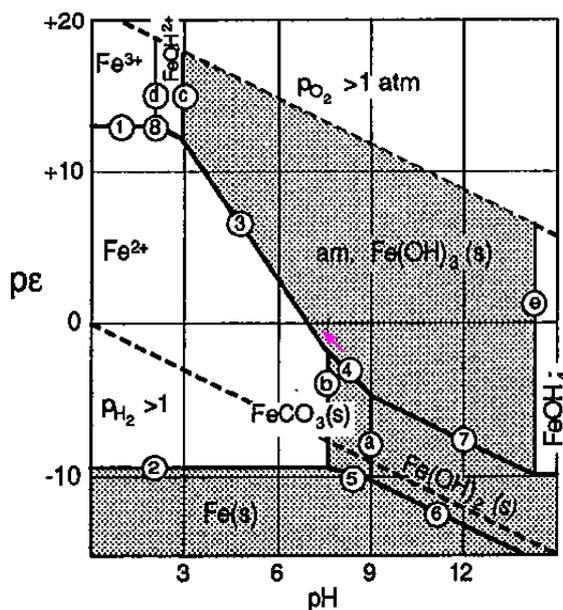


FIGURE 5.9 – Localisation des eaux de saturation sur le diagramme pH-pe du système Fe-CO₂-H₂O. C_T = 10⁻³. Fe(II) et Fe(III) = 10⁻⁵ (25 °C). D'après Stumm and Morgan (1996).

5.3.1.2 Résultats des essais de lixiviation

A la fin des cycles d'humidification-séchage, après saturation et drainage des échantillons, la matrice solide est récupérée. Des lixiviations (CaCl₂ 0.001M) en réacteurs fermés sont alors réalisées sur cette matrice solide afin d'obtenir des informations sur l'évolution du potentiel mobilisable des sédiments au cours des essais de vieillissement. Les lixiviations ont été réalisées à la fin de chaque cycle et ce, dès T₀, ainsi que sur le sédiment initial n'ayant subi aucun cycle (nommé « i » pour initial).

Comme dans les eaux de saturation, le potentiel d'oxydoréduction augmente rapidement dans les lixiviats. Pour les deux protocoles, il passe de -420 à 40 mV entre T₀ et le second cycle d'humidification-séchage (Figure 5.10). Cependant, le Eh reste inférieur à 100 mV tout au long de l'essai ce qui traduit une légère anoxie du sédiment pour les deux protocoles appliqués. Ceci met en évidence le pouvoir tampon redox des sédiments dont le retour vers des conditions très oxydantes est progressif. Lors de l'oxydation en continu d'un sédiment frais (oxydation continue des pores), les augmentations de Eh peuvent être beaucoup plus élevées. En effet, au cours d'une expérience d'aération d'un sédiment frais en batch, Caille et al. (2003) observent dans le surnageant une augmentation du potentiel d'oxydoréduction de -150 à +420 mV en 7 jours.

Le Eh est initialement plus faible dans les lixiviats que dans les eaux de saturation

(-130 mV vs -420 mV). Les eaux de saturation étant récupérées 2 jours après l'ouverture des « pots » contenant le sédiment, il est possible que le contact avec l'atmosphère modifie le redox du fait de la dissolution d'oxygène. Les lixiviations sont réalisées en réacteurs fermés. L'agitation donne également accès à des micro-pores probablement non explorés par l'eau de drainage. Ces derniers sont probablement dans un état redox plus bas ce qui expliquerait la valeur plus basse effectivement mesurée.

Les concentrations en SO_4^{2-} augmentent entre T_0 et le premier cycle. Elles passent de 70 mg.L^{-1} à 410 mg.L^{-1} pour les lixiviats des échantillons 20% CR et de 70 à 475 mg.L^{-1} pour les échantillons 80% CR. Les écarts-types ne permettent pas de considérer une différence significative entre les deux protocoles (Figure 5.10). Les concentrations en sulfates mesurées sont nettement inférieures à celles observées dans les eaux de saturation ($1\ 300$ à $1\ 400 \text{ mg.L}^{-1}$ en fin d'essai). Cette différence peut s'expliquer d'une part, du fait de la lixiviation préalable des sulfates réalisée pour récupérer l'eau de drainage, et d'autre part, du fait d'une dilution de la solution du sédiment suite au rapport liquide/solide plus élevé lors de la lixiviation ($L/S=10$) que lors du drainage ($L/S=1.25$).

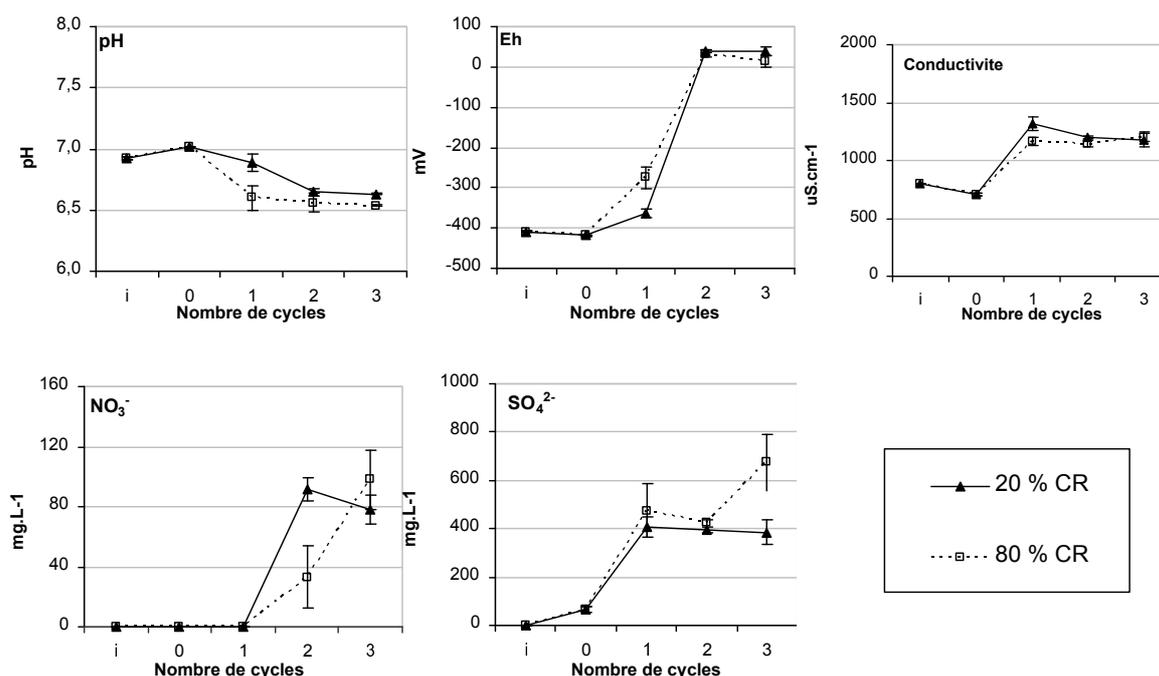


FIGURE 5.10 – Evolution du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de la conductivité et des concentrations en anions dans les lixiviats du sédiment frais.

Le pH diminue d'environ 0.5 unité pour les 2 protocoles après 3 cycles d'humidification-séchage (Figure 5.10). Les ordres de grandeur observés ici rejoignent les résultats obtenus sur des sédiments aux propriétés comparables (teneurs similaires en carbonates notamment). Lors d'expériences en batch sur un sédiment de même origine, Lors et al. (2004)

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

observent une diminution de pH d'environ 0.5 après 100 jours d'agitation en présence d'oxygène. Cappuyens and Swennen (2005) observent une diminution de 0.2 et 0.6 unités pH de l'eau de la porosité (obtenue par bougie poreuse type « rhizons ») après 11 jours d'aération de deux sédiments frais contenant des carbonates.

La conductivité augmente entre T_0 et le premier cycle. Elle passe de 700 à environ $1\ 200\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ puis reste plus ou moins stable entre $1\ 100$ et $1\ 300\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ jusqu'à la fin de l'essai (Figure 5.10). Comme les paramètres observés précédemment, la conductivité est nettement inférieure dans les lixiviats, comparés aux eaux de saturation. Nous pouvons tout de même constater, comme pour les eaux de saturation, que l'augmentation de la conductivité est principalement due à la mise en solution des sulfates (Figure 5.11).

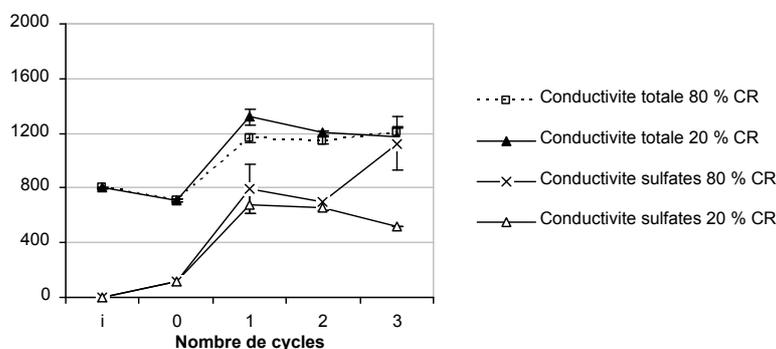


FIGURE 5.11 – Evolution de la conductivité des lixiviats du sédiment frais et de la conductivité calculée des sulfates en solution.

Les nitrates sont mis en solution à partir du 2^{ème} cycle d'humidification-séchage pour les deux protocoles. $30\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les échantillons 80% CR et $90\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les échantillons 20% CR (Figure 5.10). Comme dans les eaux de saturation, l'augmentation des concentrations en nitrates est plus marquée pour les échantillons 20 % CR lors du second cycle. Cette observation vient appuyer l'hypothèse d'une reprise de l'activité microbologique nitrifiante émise suite aux résultats obtenus sur les eaux de saturation.

Pour les deux protocoles, les concentrations en carbone inorganique dissous diminuent fortement. Elles passent d'approximativement $90\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les lixiviats des sédiments initiaux à moins de $30\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à la fin de l'essai pour les deux protocoles. Cette tendance est comparable à celle observée dans les eaux de saturation.

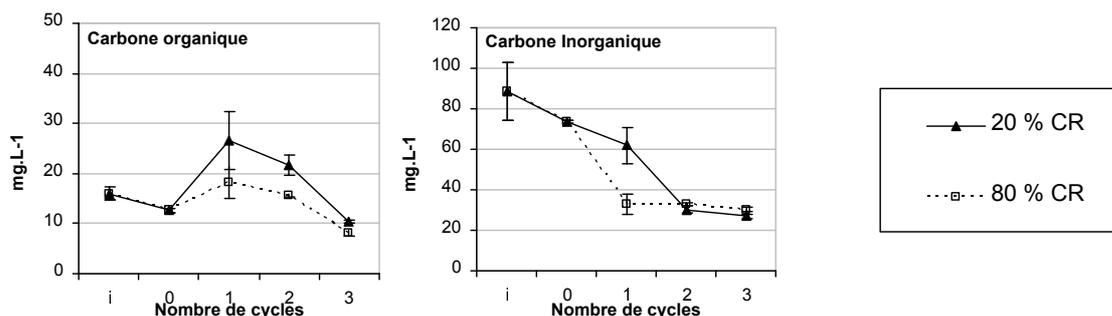


FIGURE 5.12 – Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les lixiviats du sédiment frais

Les concentrations en carbone organique augmentent suite au premier cycle puis diminuent pour devenir inférieures à celles mesurées dans les lixiviats du sédiment initial.

Concernant les concentrations en métaux et métalloïdes dans les lixiviats, seul le Pb est inférieur à la limite de quantification tout au long de l'essai. L'As et l'Al qui n'étaient pas mis en solution dans les eaux de saturation sont ici quantifiés. Le Zn est mis en solution dès le premier cycle alors que le Cd et Cu ne le sont pas avant le second. Cette différence de comportement pourrait être attribuée aux différents coefficients de solubilité des sulfures métalliques évoqués lors de l'analyse des données obtenues sur les eaux de saturation.

Les concentrations en Zn sont légèrement inférieures à celles observées dans les eaux de saturation (2 et 3 mg.L⁻¹ pour les échantillons 20 % CR et 80 % CR respectivement) mais les ordres de grandeur restent tout de même comparables.

Les concentrations en Zn mesurées dans nos lixiviats sont comparables à ce qu'observe Isaure (2001) dans l'eau de porosité du site de dépôt expérimental qu'elle a suivi. L'auteur constate des pics de concentrations après des périodes de pluie intervenant suite à des périodes de sécheresse de 2.5 mg.L⁻¹, 2 mg.L⁻¹ puis 5 mg.L⁻¹ après 2 ans de dépôt. Les concentrations que nous mesurons ici coïncident avec ces observations réalisées in situ : les ordres de grandeur sont comparables et les concentrations augmentent au cours des cycles.

Les concentrations en Cd à la fin de l'essai sont également légèrement inférieures à celles des eaux de saturation.

Les concentrations en Cu par contre sont comparables. Lors du premier cycle, des pics de concentrations pour le Fe et le Mn sont observés au même moment. Les concentrations de ces deux éléments diminuent ensuite jusqu'à la fin de l'essai. Sur la durée de l'expérience, ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur les eaux de lixiviation et viennent appuyer l'hypothèse de précipitation de ces éléments sous forme d'oxyhydroxydes.

A T₀, le P est 10 fois plus concentré que dans les eaux de saturation. Contrairement à ce qui est observé dans celles-ci, cet élément tend à diminuer sur la totalité de l'essai. Au

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

troisième cycle, la concentration en P dans les lixiviats est de 1.1 mg.L^{-1} pour les deux protocoles. Elle est donc similaire à celle des eaux de saturation des échantillons 20 % CR au troisième cycle. Il est possible que la dissolution des phases phosphatées qui ad ébuté dans les eaux de saturation ait saturé ces dernières. Les concentrations en P observées dans les lixiviats pourraient alors être le résultat de la reprise de la dissolution de ces composés.

Le Mg est 4 fois moins concentré dans les lixiviats que dans les eaux de saturation mais augmente tout de même légèrement au cours de l'essai. Le Ca, présent dans la solution lixivante, n'a pas été dosé sur ces échantillons.

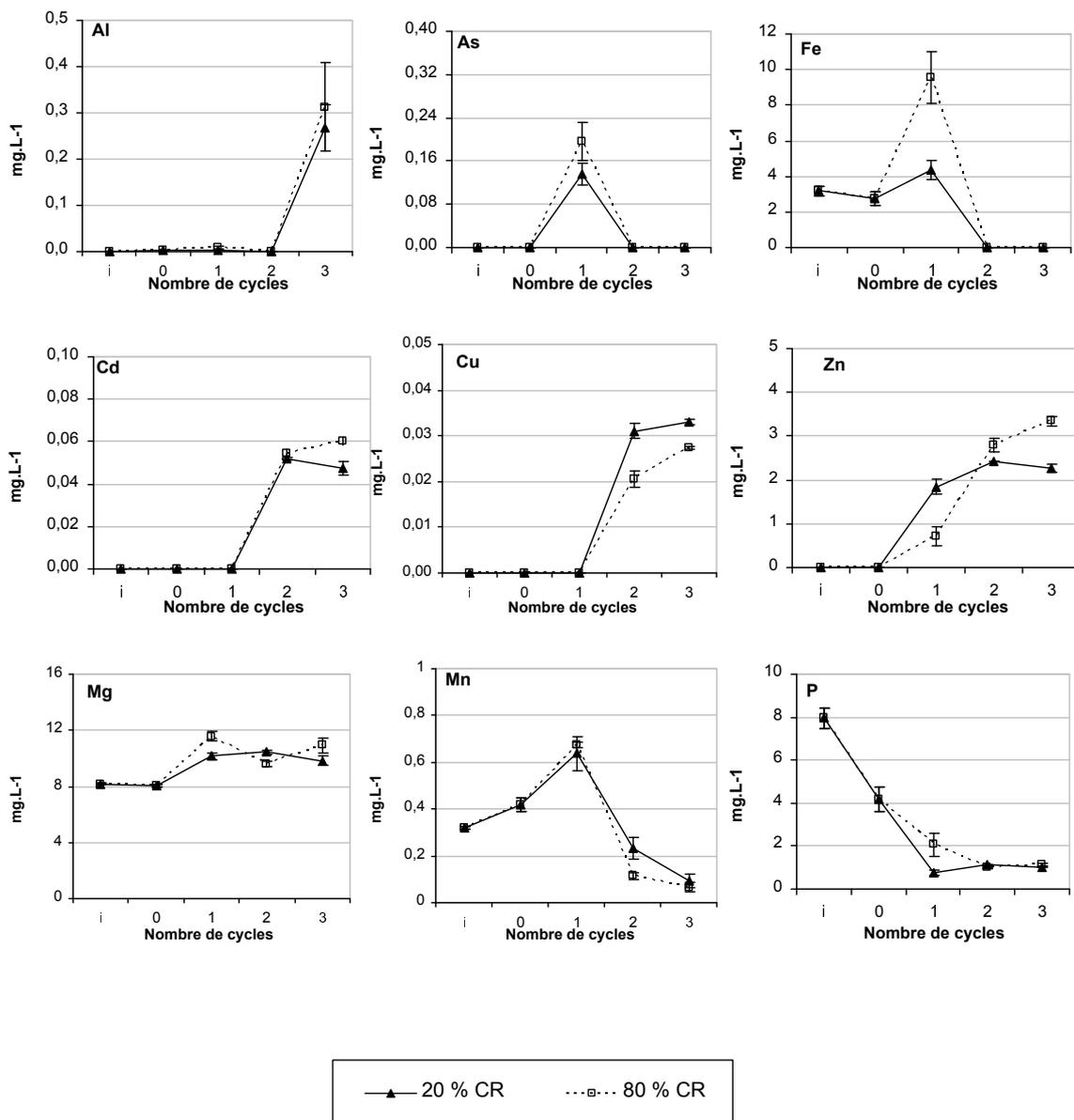


FIGURE 5.13 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les lixiviats du sédiment frais

5.3.1.3 Résultats des extractions chimiques sélectives

Les extractions chimiques sélectives ont été réalisées en parallèle sur la matrice solide à chaque fin de cycle d'humidification-séchage ainsi que sur le sédiment initial. Les résultats obtenus sont présentés en pourcentage d'élément extrait rapporté à la teneur total de l'élément dans le sédiment initial. Il a été choisi de présenter les résultats sous cette forme afin de permettre une comparaison entre sédiments aux teneurs totales en métaux, métalloïdes et éléments majeurs différentes.

Fraction « échangeable »

La figure 5.14 présente les résultats des extractions au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ utilisé afin de mettre en solution la fraction « échangeable » des sédiments. Les concentrations en Al, As et Pb restent inférieures à la limite de quantification tout au long de l'essai.

Les concentrations en Cd, Cu et Zn sont inférieures à la limite de quantification dans le sédiment à l'état initial. Ces éléments sont ensuite mobilisés dès le début du protocole de vieillissement et présentent tous un pic à T_0 (c'est à dire après la première saturation).

Après ce pic à T_0 , les concentrations en Cu diminuent pour atteindre des valeurs proches de 0.03 % du Cu total à partir du premier cycle et restent stables jusqu'à la fin de l'essai. Les concentrations en Cd diminuent également suite au premier cycle mais reaugmentent ensuite. Elles atteignent entre 1.3 et 1.7 % du Cd total à la fin de l'essai.

Pour les lixiviats des échantillons 80 % CR, les concentrations en Zn augmentent tout au long de l'essai pour atteindre 2 % du Zn total. Dans les échantillons 20 % CR, les concentrations de Zn diminuent suite au premier cycle mais augmentent ensuite pour atteindre 1.4 % du Zn total. Pour cet élément ainsi que pour le Cd, les quantités extraites sont légèrement supérieures dans les lixiviats des échantillons 80 % CR.

Les fortes augmentation des concentrations en Cd, Cu et Zn dans la fraction « échangeable » entre le sédiment initial et T_0 est compatible avec l'oxydation des sulfures déduite des observations réalisées sur les eaux de saturation et les lixiviats. Il a été observé lors d'études sur la même matrice sédimentaire des proportions importantes de sulfures métalliques en conditions anoxiques. Par EXAFS, Isaure et al. (2002) quantifient 70 % du Zn total sous forme de sulfure et Huguet (2009) 100 % du Cd sous forme de sulfure mixte avec Fe et Zn. L'oxydation du sédiment provoquant l'oxydation des sulfures, ces éléments deviennent mobilisables et peuvent facilement se retrouver en position échangeable. La CEC relativement élevée du sédiment ($18.5 \pm 0.3 \text{ cmol.kg}^{-1}$) est favorable à ce type de liaison.

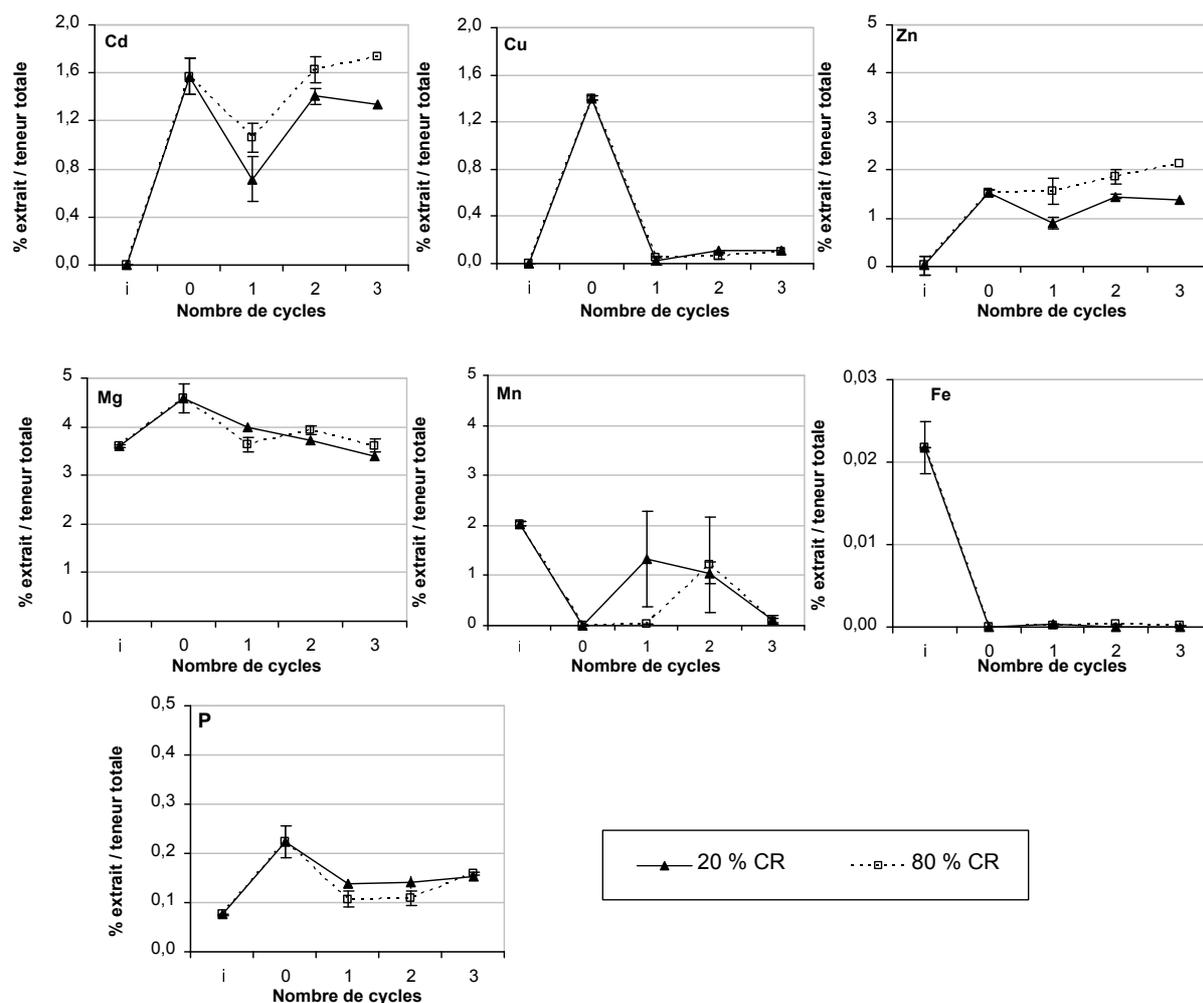


FIGURE 5.14 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ du sédiment frais.

Le Fe est présent en très faible quantité dans cette fraction dans le sédiment à l'état initial (0.02 % du Fe total) et diminue dès le début de l'essai. Cette diminution du fer « facilement mobilisable » a également été constatée lors de l'analyse des eaux de saturation et des lixiviats. Par ailleurs, la précipitation d'oxyhydroxydes de fer a été déduite des résultats obtenus sur les phases liquides.

Le Mn, initialement présent en plus forte concentration que le fer dans cette fraction (2 % du Mn total), diminue également au cours de l'essai pour atteindre des quantités inférieures à 0.1 % de la teneur total du sédiment. Cet élément se comporte de façon différente en fonction du protocole appliqué. Cependant, les écart-types très élevés rendent l'interprétation difficile.

Fraction « acido-soluble »

Les résultats obtenus suite à l'extraction à l'acétate d'ammonium sont présentés dans la

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

figure 5.15. Cette extraction correspond à une acidification du sédiment suite au contact avec une solution s'acétate d'ammonium à pH 5. Le terme de fraction « acido-soluble » ne se limite alors pas uniquement aux carbonates mais est susceptible de regrouper les phases sensibles à une acidification. En plus des éléments associés aux carbonates, cette extraction est susceptible de mettre en solution certains sulfures, et de dissoudre certaines associations de surfaces, notamment avec la matière organique, les oxyhydroxydes et les argiles (Pickering, 1986).

Les résultats obtenus pour les deux protocoles imposés diffèrent très peu. Les concentrations en Cd et en Zn augmentent fortement au cours des cycles d'humidification-séchage dans cette fraction. Moins de 5 % du Cd total et environ 20 % du Zn total sont extraits dans le sédiment à l'état initial. Après 3 cycles d'humidification-séchage, le Cd et le Zn sont extraits à hauteur de 80 % et 70 % respectivement. L'augmentation de cette fraction pour les deux éléments se fait principalement suite au premier cycle d'humidification-séchage. Cette association des métaux avec la fraction « acido soluble » est reportée dans la littérature lors de l'oxydation de sédiments frais (Piou et al., 2009; Buykx et al., 2000; Stephens et al., 2001; Kelderman and Osman, 2007; Larner et al., 2008). Les résultats obtenus par Piou et al. (2009) en conditions de terrain sont comparables à ce que nous observons en laboratoire. Sur un sédiment frais de même origine que celui étudié ici, les auteurs obtiennent des pourcentages de Cd et Zn extraits à l'acétate d'ammonium de l'ordre de 10 et 30 % respectivement quand nous obtenons 5 et 20 % respectivement. Après 1 an, 1.5 an et 2 ans de dépôt, ils obtiennent des pourcentages d'extraction de Cd et Zn compris entre 70 % et 80 % de leur teneurs totales respectivement. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que obtenus en appliquant les cycles d'humidification-séchage et de tels pourcentages d'extraction sont atteints dès le premier cycle d'humidification-séchage (60 % à 74 % pour Cd selon le protocole et 65 % pour Zn). Concernant cette fraction du sédiment, le comportement de Cd et Zn après 1 cycle est alors comparable à ce qui est observé dans un sédiment mis en dépôt depuis 1 an.

Les concentrations en Cu et Pb augmentent également mais dans une moindre mesure. Pour le Cu, elles sont initialement inférieures à la limite de détection (à T_0 comme dans le sédiment frais). Cet élément commence à apparaître dans cette fraction pour les deux protocoles à partir du premier cycle d'humidification-séchage et augmente de façon régulière pour atteindre entre 14 et 17 % du Cu total. Le Pb est déjà associé à cette fraction à hauteur de 25 % dans le sédiment initial. Il augmente régulièrement jusqu'au premier cycle pour s'approcher de 40 % puis reste stable à environ 35 % jusqu'à la fin de l'essai.

Le Fe et le Mn diminuent dans cette fraction au cours de l'essai. Environ 4 % du Fe total sont extraits dans le sédiment initial pour atteindre 0,5 % à la fin de l'essai. Buykx et al. (2000) constatent également une diminution du Fe associé à la fraction « carbonates » suite à l'aération d'un sédiment frais. Comme discuté au chapitre 3, il est possible que des

complexes Fe-matière organique soient présents. Ces composés, qui disparaissent rapidement suite au séchage, peuvent rapidement être solubilisés par les conditions acide faibles de l'extraction.

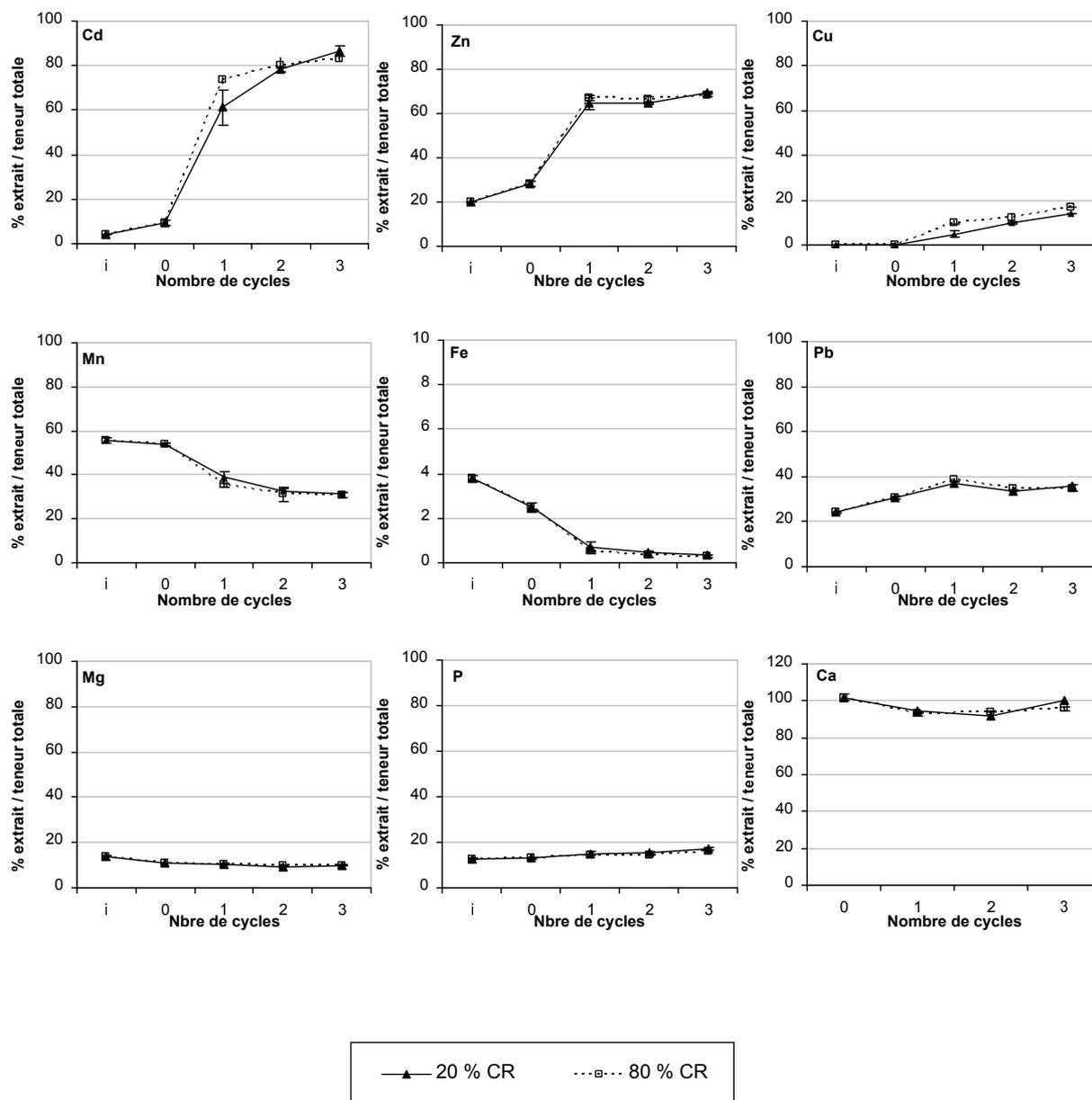


FIGURE 5.15 – Evolution des concentrations en métaux dans les extraits à l'acétate d'ammonium du sédiment frais

Le Mn, quant à lui est extrait à hauteur de 55 % dans le sédiment initial et à T_0 puis diminue à hauteur 40 % dès le second cycle. La rhodocrosite ($MnCO_3$) est l'une des phases du Mn les plus communes dans un sédiment frais (Berner, 1980) ce qui explique

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

la présence d'une quantité importante de cet élément dans la fraction « acido-soluble » dans le sédiment initial et à T_0 . Les concentrations de Mn diminuent ensuite sensiblement dans cette fraction pour atteindre environ 30 % du Mn total à la fin de l'essai. Au vu des conditions physico-chimiques des eaux de saturation et des lixiviats reportées sur le diagramme Eh-pH du Mn (Figure 5.16), la diminution des quantités de Mn dans la fraction « acido-soluble » peut s'expliquer par la mise en solution de ces composés. Toutefois, comme dans le cas du Fe, des complexes Mn-matière organique, également solubilisés par cet acide faible, pourraient également disparaître suite au séchage.

Le Mg diminue très légèrement (-3 % environ) et le P augmente sensiblement (+3 % environ). Le Ca est extrait en très forte quantité par l'acétate d'ammonium : entre 90 % et 100 % de sa teneur totale. Les concentrations en As sont inférieures à la limite de quantification dans ces extraits. Les proportions d'Al dans cette fraction sont inférieures à 0.5 % de sa teneur totale et ne sont donc pas présentées.

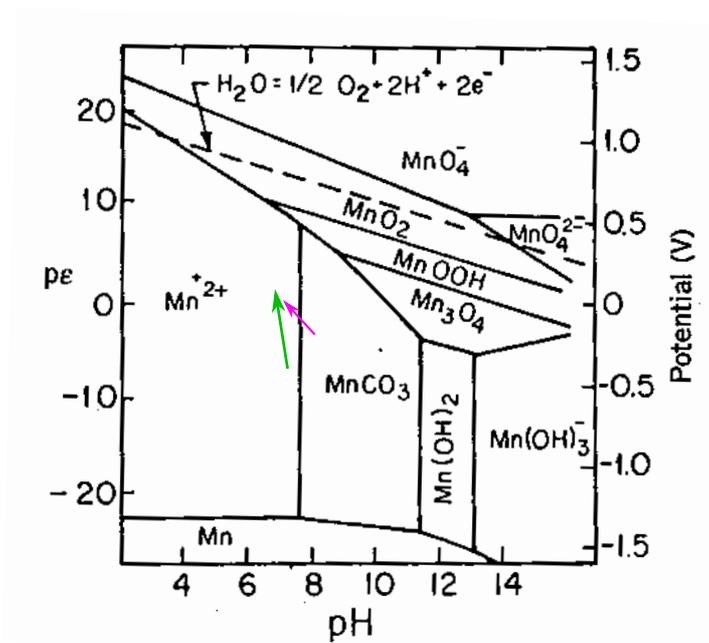


FIGURE 5.16 – Localisation des eaux de saturation du sédiment frais sur le diagramme pe-pH du système Mn-CO₂-H₂O. $C_T = 10^3$ M et $Mn_T = 10^{-5}$ M. D'après Stumm and Morgan (1996).

Fraction « matière organique »

Au cours du vieillissement d'un sédiment, la matière organique joue un rôle très significatif. Les résultats obtenus sur l'influence du mode de dépôt (chapitre 4) montrent en effet que le Cd et le Cu se retrouvent en grande quantité dans cette fraction dans un sédiment plusieurs

années après son dépôt à terre en conditions drainantes par rapport à un sédiment frais. Les résultats des extractions au pyrophosphate de sodium utilisé pour mettre en solution la fraction « matière organique » (Figure 5.17) rejoignent ces premières observations réalisées en conditions de terrain.

Les pourcentages en Cd, Zn, Cu, As et Pb totaux augmentent dans les extraits au pyrophosphate de sodium au cours des cycles d'humidification-séchage. A part quelques exceptions, les résultats obtenus suite aux deux protocoles ne présentent pas de différences significatives.

Le Zn et le Cd sont extraits à hauteur de 70 % et 45 % respectivement à partir du 1^{er} cycle alors que seul 4 % du Cd et 20 % du Zn total sont extraits dans le sédiment initial. Compte tenu de la quantité de Zn « acido-soluble » également très élevée, certaines associations Zn-solides sont dissoutes aussi bien par un acide organique faible qu'un complexe à pH neutre. Ces résultats obtenus lors d'une extraction au pyrophosphate posent la question du rôle également complexant de l'acétate lors de l'extraction à l'acétate d'ammonium à pH 5 (la fraction « acido-soluble »). L'acétate joue ici le double rôle de tampon pH de la solution d'extraction et de complexant des métaux solubilisés empêchant ainsi leur re-sorption sur les minéraux non dissous par la solution acide. Pour Zn, il semblerait que sa mise en solution soit plus due à la formation d'acétate de Zn qu'à la dissolution d'associations Zn-carbonate.

Les expériences portant sur l'influence des conditions de dépôt sur des sédiments issus du terrain de dépôt expérimental de Lallaing (11 ans de dépôt), ont montré que près de 60 % du Zn total et 70 % du Cd total étaient associés à cette fraction « matière organique ». Les résultats obtenus au laboratoire montrent que ce transfert d'éléments vers cette fraction se fait rapidement. Dès le premier cycle, les résultats de laboratoire sont effectivement comparables à ceux obtenus sur des échantillons déposés depuis 11 ans. Les pourcentages de Cd sont toutefois légèrement inférieurs à ce qui est observé en conditions de terrain mais tendent à l'augmentation au cours de l'essai. Le transfert de Cd vers cette fraction pourrait se faire plus lentement que pour le Zn. Le Cd a toutefois une forte affinité pour les carbonates (Holm et al., 1996; Madrid and Diaz-Barrientos, 1992). Les différences d'extraction entre pyrophosphate et acétate d'ammonium à pH 5, pourraient donc être effectivement due à l'association Cd-carbonate. Les concentrations de ces deux éléments dans ces extraits continuent ensuite à augmenter légèrement jusqu'à la fin de l'essai.

Les quantités de Cu, As et Pb extraits augmentent de manière moins significative : 8 % du Cu, 40 % de l'As et 35 % du Pb sont associés à cette fraction dans le sédiment initial pour atteindre respectivement 40, 60 et 45 % à la fin de l'essai. Les variations des concentrations en Al, Fe, Mg et Ca sont minimales dans cette fraction.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

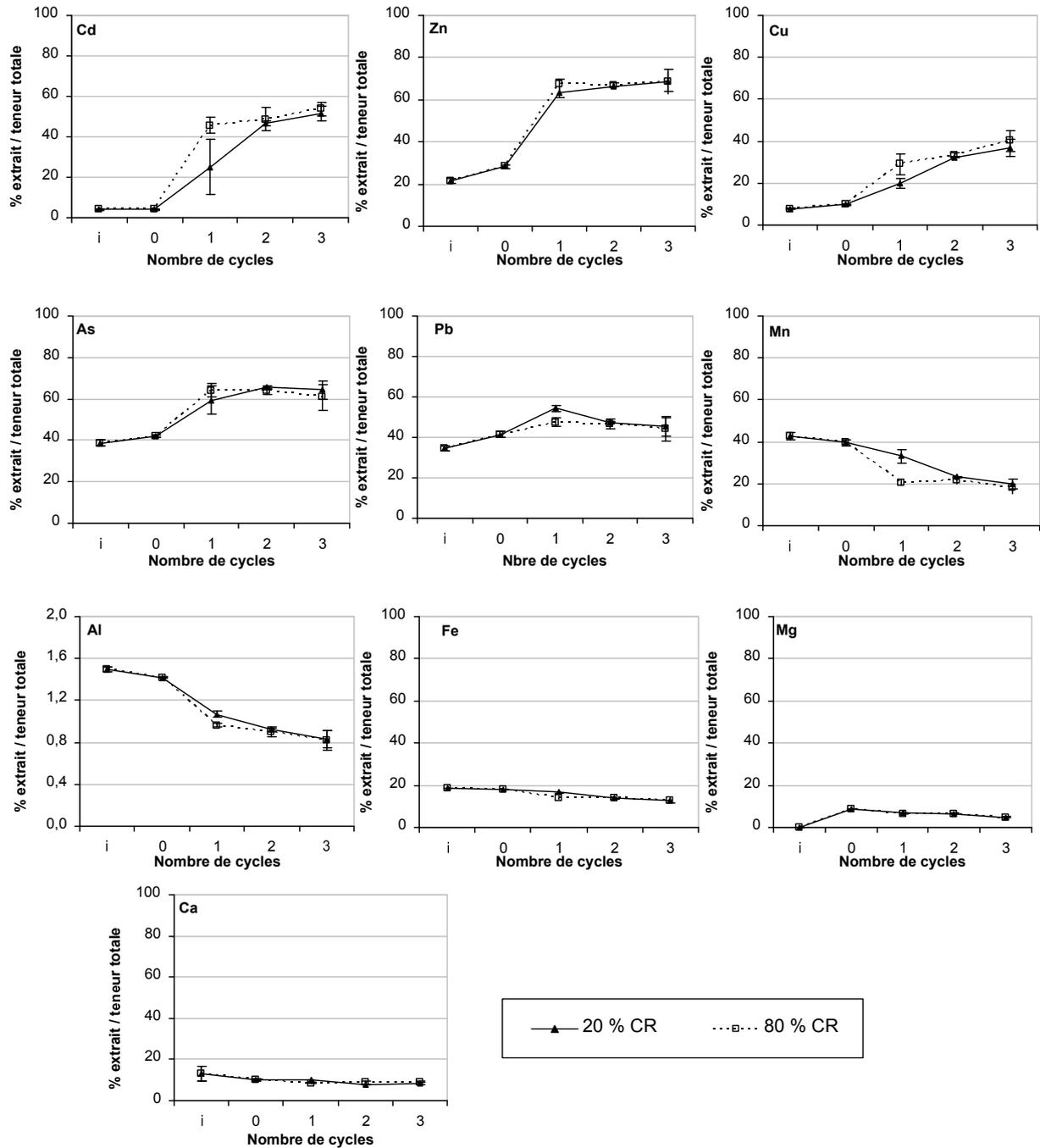


FIGURE 5.17 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment frais.

Fraction « oxydes de fer »

Dans les extraits au CBD correspondant à la fraction « oxydes de fer », les concentrations en As, Cd, Cu et Pb sont inférieures à la limite de quantification tout au long de l'expérience de vieillissement. Le CBD étant utilisé afin de mettre en solution les oxydes de fer amorphes et bien cristallisés, nous pourrions ici nous attendre à une augmentation des quantités de fer extrait à l'aide de ce réactif au fur et à mesure de l'expérience. En effet, l'oxydation du sédiment initialement frais devrait conduire à l'oxydation du Fe^{2+} pouvant entraîner la formation d'oxydes de fer ou une meilleure cristallisation de ceux existants. De plus, l'alternance de phases de saturation et de séchage devrait jouer en faveur d'une meilleure cristallisation de ces derniers (Thompson et al., 2006; Kelderman and Osman, 2007). Cependant, les quantités de fer associé à la fraction « oxydes de fer » augmentent très peu au cours de l'essai. Dans le sédiment initial, environ 30 % du Fe total est extrait au CBD. Après le premier cycle d'humidification-séchage, le fer est présent à hauteur de 35 % pour les échantillons 20 % CR et reste approximativement à 30 % dans les échantillons 80 % CR. A la fin de l'essai, environ 35 % du fer est associé à cette fraction pour les deux protocoles appliqués. Ce résultat confirme les observations faites sur les échantillons de Lallaing présentées au chapitre 3. La néo-formation d'hydroxydes de fer du fait de l'oxydation est minime et la majeure partie de ces minéraux présents dans les sédiments correspond très probablement à un héritage des sols du bassin versant.

Les quantités de Mn associé à la fraction « oxydes de fer » sont comparables entre le sédiment initial et après 3 cycles d'humidification-séchage et ce pour les deux protocoles. Il y a cependant des variations en début d'expérience, le Mn diminue d'environ 7 % après T_0 dans cette fraction, pour ensuite augmenter de nouveau. Comme lors de l'expérience conduite pour la caractérisation de l'impact du séchage (chapitre 3), cet élément a un comportement dont l'interprétation n'est pas immédiate. Il est possible que cela soit dû à la multiplicité des spéciations de Mn (coexistence des espèces Mn(II), Mn(III) et Mn(V) même en aérobie) et aux cinétiques de dissolution des carbonates et de précipitation d'hydroxydes considérées comme plutôt lentes (Stumm and Morgan, 1996).

Seules les quantités de Zn associé à cette fraction varient fortement au cours de l'essai. Initialement présent à hauteur de 2 % dans la fraction CBD, 30 % du Zn total environ est extrait par ce réactif à la fin de l'essai. La formation d'associations Zn-oxyhydroxydes de fer après 1 an de dépôt en conditions aérobies de sédiments frais a été observée à l'aide d'analyses physiques non destructives (Isaure et al., 2002; Panfili et al., 2005). Nous avons d'ailleurs observé précédemment que les conditions physico-chimiques des eaux de saturation étaient propices à la présence d'oxydes de fer.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

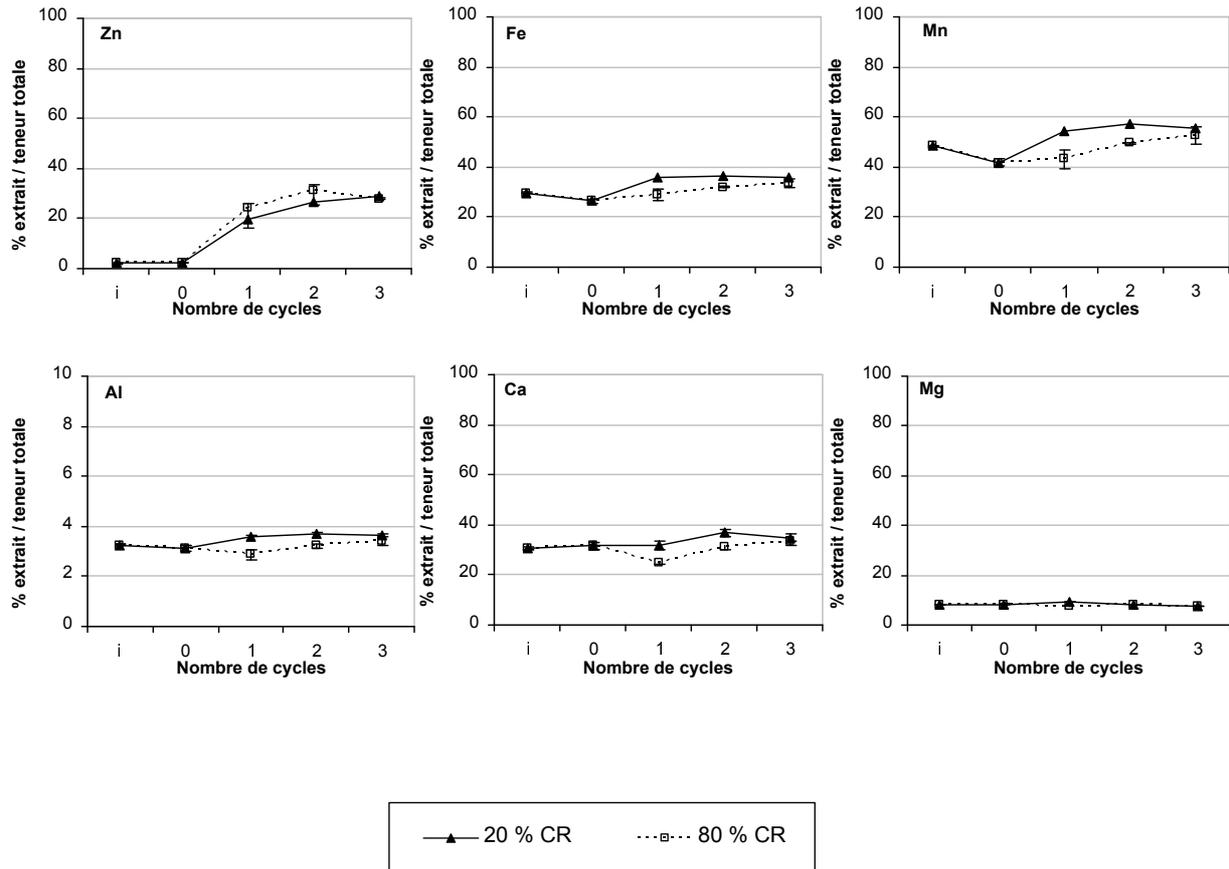


FIGURE 5.18 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au CBD du sédiment frais.

5.3.2 Synthèse des résultats obtenus sur le sédiment frais

L'application des protocoles d'humidification-séchage sur le sédiment frais avait pour objectif de valider l'efficacité de la méthode mise en place pour simuler le vieillissement de matrices sédimentaires. Les résultats obtenus confirment l'oxydation du sédiment initialement frais lors des cycles d'humidification-séchage. L'indicateur direct de cette oxydation est l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction observée dans les lixiviats et les eaux de saturation. Cette oxydation s'accompagne d'une forte mise en solution de sulfates suggérant l'oxydation des sulfures, mécanisme majeur de mobilisation des métaux lors de la mise en dépôt d'un sédiment de curage. Dans la mesure où ces réactions sont productrices de protons, les diminutions de pH observées viennent appuyer cette hypothèse d'oxydation des sulfures et témoignent également de l'effet tampon joué par les carbonates. La reprise d'une activité microbiologique aérobie peut également être avancée. L'augmentation des concentrations en nitrates dans les lixiviats et les eaux de saturation laisse en effet supposer une activité microbiologique nitrifiante.

La mobilité de la majorité des métaux est influencée par ces modifications. En effet les concentrations en Cd, Cu et Zn augmentent dans les lixiviats et les eaux de saturation au cours de l'essai de simulation du vieillissement. Les concentrations de Zn et Cd rencontrées dans les eaux de saturation sont, de plus, comparables à ce qui est observé en conditions de terrain par Isaure (2001). Sur un site expérimental de dépôt, lors de la première période sèche suivi de précipitations, Isaure (2001) constate des concentrations en Zn et Cd qui évoluent de 1 à 16 mg.L⁻¹ et de moins de 5 µg.L⁻¹ à 0.09 mg.L⁻¹ respectivement. A la fin de l'essai de simulation du vieillissement les concentrations de ces éléments dans les eaux de saturation sont du même ordre de grandeur : 6 mg.L⁻¹ pour le Zn et 0.08 mg.L⁻¹ pour le Cd.

L'évolution des concentrations en Zn dans les lixiviats présente des similitudes avec ce qu'observe Isaure (2001) dans les eaux interstitielles du sédiment mis en dépôt. Un schéma de fonctionnement est proposé Figure 5.19. Des pics de concentrations en Zn croissants sont observés au cours du temps dans le dépôt et ce, lorsque des précipitations interviennent après des périodes sèches. Ces pics de concentrations observés chaque année à la même période sont du même ordre de grandeur que les concentrations en Zn que nous rencontrons dans les lixiviats au cours des cycles d'humidification-séchage. Ces derniers comprennent une période de séchage suivie d'une saturation ce qui se rapproche des conditions dans lesquelles se trouve le sédiment lors des pics de concentrations observés sur le terrain : périodes sèches suivies de précipitations. Au final donc, un cycle de laboratoire correspondrait à une année d'évolution de dépôt à terre du sédiment.

Les résultats obtenus suite aux extractions chimiques sélectives permettent de proposer une redistribution de ces éléments au sein de différentes fractions étudiées (Figure 5.20).

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

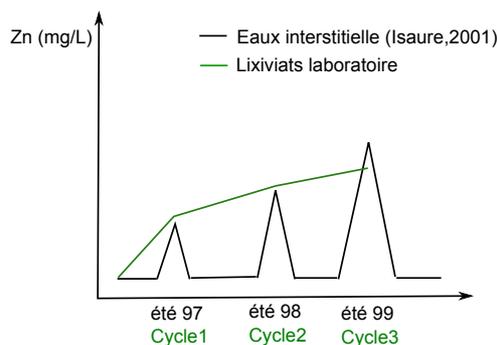


FIGURE 5.19 – Schéma comparatif de l'évolution des concentrations en Zn en phase aqueuse en conditions de terrain et en laboratoire.

Ils présentent tous une augmentation dans les fractions « échangeable », « acido-soluble » et « matière organique ».

Ces résultats rejoignent les observations faites en conditions de terrain. Lors de l'étude de l'influence du mode de dépôt sur la spéciation (chapitre 4) une augmentation significative de la fraction « matière organique » pour Cd, Cu et Zn après 11 années de dépôt avait été constatée. Les proportions de Cd, Zn et Cu observées dans la fraction « matière organique » après 3 cycles d'humidification-séchage sont comparables à ce que nous avons observé sur le dépôt datant de 11 ans (Figure 5.21).

Bien que l'As et le Pb ne soient pas mis en solution lors des essais de lixiviation ou dans les eaux de saturation, leurs pourcentages dans la fraction « matière-organique » augmentent. Une telle évolution est également observée en conditions de terrain (chapitre 4).

Le comportement de Cd et Zn dans la fraction « acido-soluble » est également similaire à celui qu'ils présentent en conditions de terrain. En effet, les proportions que nous observons après 1 cycle d'humidification-séchage sont similaires à celles observées par Piou et al. (2009) sur un sédiment de même origine mis en dépôt depuis 1 an.

Suite aux cycles d'humidification-séchage, le Zn est également redistribué vers la fraction « oxydes de fer » alors que les teneurs en Cd et le Cu sont inférieures à la limite de quantification de l'ICP-AES dans cette fraction. Nous avons montré au chapitre 3, en évitant les artéfacts liés au séchage, que ces 2 derniers éléments avaient effectivement plus d'affinité pour le compartiment « matière organique » que pour le compartiment « oxyhydroxyde de fer ». Pour Zn, au contraire, ces résultats sont comparables aux travaux réalisés par Isaure (2001) qui constatent une forte augmentation des quantités de Zn associées à du Fe par MEB-EDS dans un sédiment mis en dépôt depuis 2 ans par rapport à ce qu'elle observait dans le sédiment au moment de sa mise en dépôt.

Le Fe et le Mn sont de moins en moins mobiles au cours des cycles appliqués et la formation d'oxyhydroxydes de Fe est considérée possible suite aux résultats obtenus sur

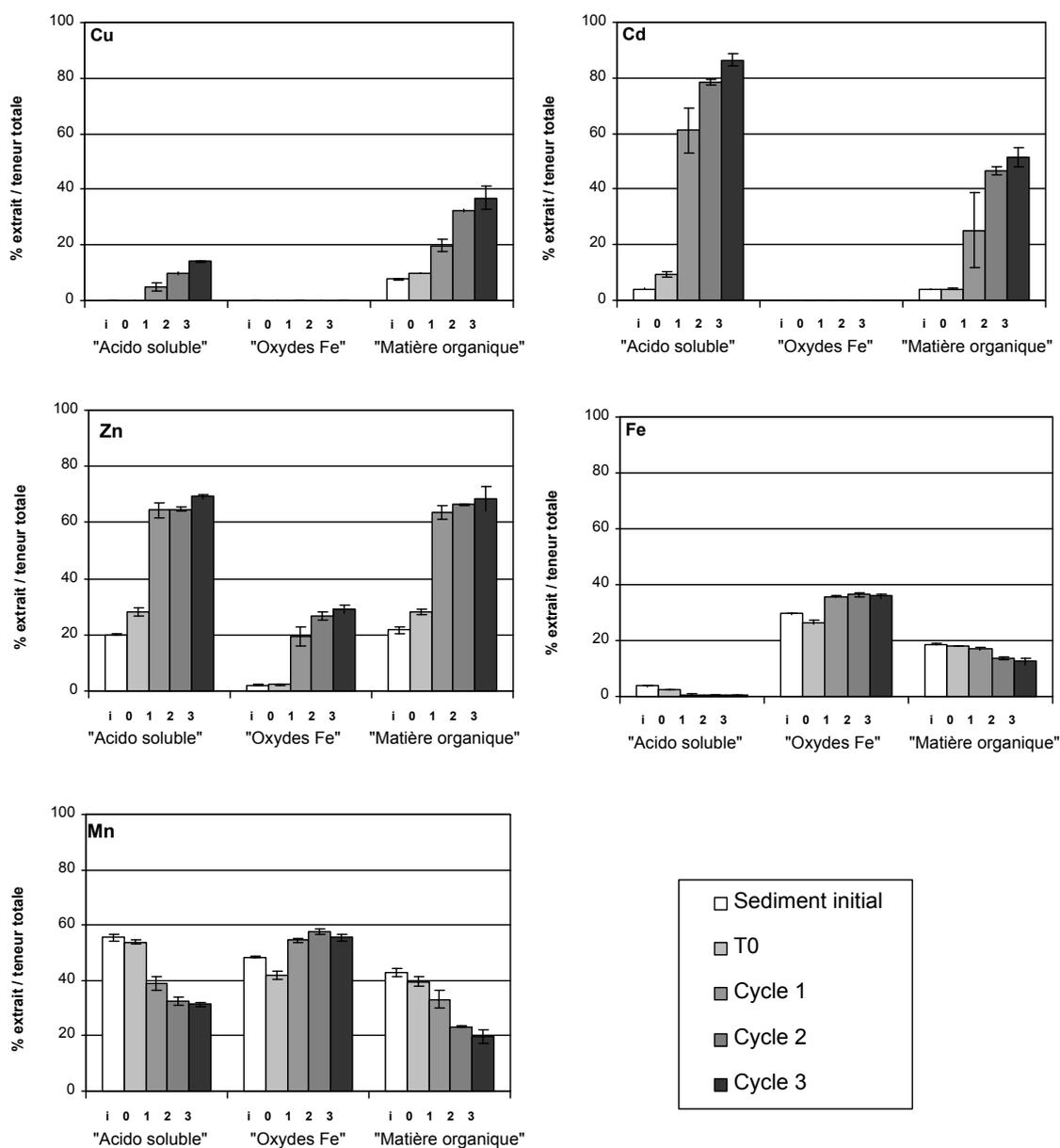


FIGURE 5.20 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les différentes fractions du sédiment frais.

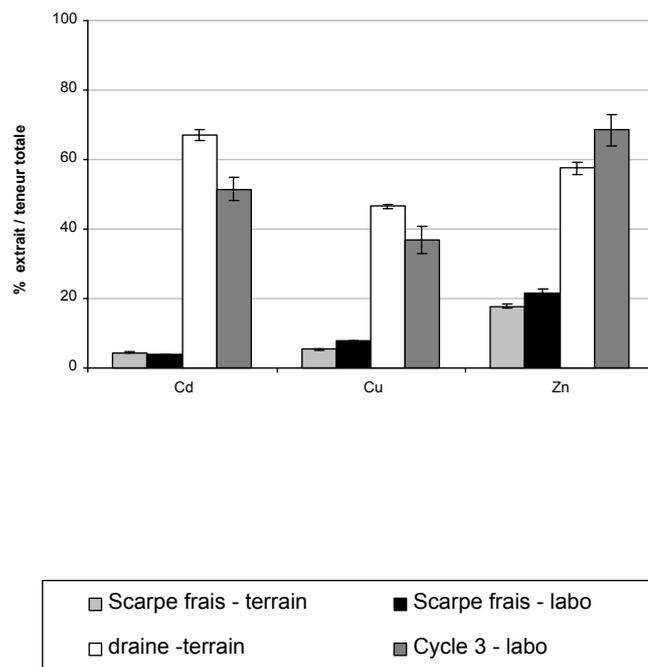


FIGURE 5.21 – Pourcentages de Cd, Cu et Zn rencontrés dans la fraction « matière organique » des sédiments frais de la Scarpe, dans les mêmes sédiments mis en dépôt depuis 11 ans et ayant subi les cycles d’humidification-séchage.

les eaux de saturation (domaines de stabilité thermodynamique). Les résultats obtenus suite aux extractions au CBD pour ces deux éléments viennent appuyer cette hypothèse. Les pourcentages de Fe associés à la fraction CBD augmentent au cours du temps alors qu'ils diminuent dans les autres fractions. Cette augmentation est toutefois modeste : elle concerne environ 7 % du fer total (Figure 5.18) et serait due à un transfert du fer amorphe lié à la matière organique et sous forme de sulfures instables, vers le compartiment « hydroxydes ». Cette conclusion est en cohérence avec la diminution équivalente du Fe extrait par le pyrophosphate (de 6 à 8 % - Figure 5.20). Les néoformations d'hydroxydes de fer viennent s'ajouter au stock déjà présent dans le sédiment frais, hérité de l'érosion des sols, qui représente environ 30 % du Fe total.

Les résultats obtenus sont comparables à ce qu'il peut se passer en conditions de terrain et viennent donc appuyer la pertinence des protocoles mis en place pour simuler le vieillissement de matrices sédimentaires au laboratoire. Cependant, les différentes conditions d'humidification-séchage inhérentes à chacun des protocoles ne provoquent pas de différences de comportement majeures pour le sédiment frais. Ce dernier est soumis à un changement drastique des conditions dans lesquelles il se trouvait au fond de la rivière (milieu sulfato-réducteur et probablement méthanogène) et des changements majeurs de ses propriétés sont alors observés. Les variations de conditions d'humidité appliquées n'ont que très peu d'incidence au regard de la forte oxydation qui a lieu suite à la dessaturation de la majorité des pores du sédiment. L'objectif central du travail étant ici de comprendre le vieillissement du sédiment sur le long terme, ces modalités de traitement ont été appliquées sur un sédiment déposé depuis 10 ans environs. Ces alternances de teneurs en eau réalistes devraient permettre d'accéder aux mécanismes de transformation du sédiment une fois cette phase d'extrême mobilité des métaux réalisée.

5.3.3 Résultats obtenus sur les sédiments de Courrières-les-Lens

Après avoir été appliqué sur un sédiment frais, le protocole de simulation de vieillissement a été réalisé sur un sédiment mis en dépôt depuis plus de 10 ans. En comparaison avec un sédiment frais sorti de l'eau, une matrice plus ancienne est susceptible de présenter une spéciation du fer, du manganèse et des métaux plus proche de l'équilibre avec les conditions atmosphériques. Bien que des changements drastiques soient peu probables, les variations des conditions d'humidité appliquées devraient engendrer une évolution de la spéciation et de la mobilité des métaux (Piou et al., 2009; Du Laing et al., 2007). Si ces changements sont dépendants des conditions d'humidité, une différenciation de comportement devrait également avoir lieu en fonction du protocole appliqué (séchage ou maintien à la capacité de rétention).

5.3.3.1 Résultats obtenus sur les eaux de saturation

Lors de la simulation de vieillissement, les produits d'oxydation s'accumulent dans la porosité pendant la période de séchage. La saturation des échantillons qui intervient après cette phase de séchage est susceptible de mettre en solution les sels formés.

Le potentiel d'oxydoréduction varie beaucoup au cours de l'essai et aucune tendance ne peut être clairement identifiée (figure 5.22). Cependant il reste négatif durant la quasi totalité de l'expérience y compris pour les échantillons 20 % CR qui sont séchés de manière poussée. Comme évoqué précédemment, la mesure électrochimique du Eh dans le cas d'échantillons naturels, est délicate en raison des cinétiques de réactions et du mélange de couples redox présents dans l'échantillon (Stumm and Morgan, 1996). Cette relative stabilité du Eh mesuré reflète toutefois la capacité tampon des sédiments qui persiste même après 10 années de dépôt.

Pour les deux protocoles, le pH augmente légèrement entre le début et la fin de l'essai. Il est de 7.6 à T_0 et atteint 8.6 après 10 cycles pour les échantillons 80 % CR et 8.2 pour les échantillons 20 % CR. Tout au long de l'essai, le pH est légèrement plus acide dans les échantillons subissant le séchage à 20 % de la capacité de rétention.

Les sulfates sont mis en solution à hauteur de 500 mg.L^{-1} à T_0 (figure 5.22). Leur concentration diminue ensuite de manière similaire pour les deux protocoles. A partir du 6^{ème} cycle, les concentrations rencontrées dans les échantillons 20 % CR continuent de diminuer pour atteindre 35 mg.L^{-1} à la fin de l'essai. Dans les échantillons 80 % CR, elles augmentent légèrement à partir de ce cycle et continuent d'augmenter pour atteindre 120 mg.L^{-1} à la fin de l'essai. L'augmentation des concentrations à partir du 6^{ème} cycle dans les eaux de saturation des échantillons maintenus à 80 % de leur capacité de réten-

tion pourrait être due à la dissolution lente d'une phase sulfatée dans ces conditions. La dissolution de gypse, phase identifiée par DRX pourrait notamment expliquer ces variations. Cette augmentation peut également être le signe d'une maturation de la matière organique, productrice de sulfates, plus marquée dans ces conditions. Enfin, l'oxydation de la pyrite pourrait également être à l'origine de ces teneurs en sulfate plus élevées.

Dans le sédiment initial, la concentration en nitrates est d'environ 300 mg.L^{-1} . Elle diminue ensuite pour les deux protocoles. Elle devient inférieure à la limite de quantification pour les échantillons 80 % CR à partir du 4^{ème} cycle d'humidification-séchage. Pour les échantillons 20 % CR, elle diminue jusqu'au 6^{ème} cycle puis reste stable à 30 mg.L^{-1} jusqu'à la fin de l'essai. Les concentrations en nitrates plus élevées dans les échantillons 20 % CR peuvent témoigner d'une activité microbiologique nitrifiante stimulée dans ces conditions. Toutefois, l'hypothèse inverse peut également être avancée dans la mesure où certains micro-organismes peuvent également assimiler les nitrates produits. Dans ce cas, la teneur en eau plus élevée conduirait à leur consommation immédiate par un développement favorisé des micro-organismes ce qui expliquerait leur absence dans la solution de drainage.

Dans les eaux de saturation à T_0 , la conductivité est de $1\,500 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Elle diminue ensuite au cours de l'essai pour les deux protocoles. Au 10^{ème} cycle, elle est de $300 \mu\text{S.cm}^{-1}$ et $500 \mu\text{S.cm}^{-1}$ dans les eaux 20 % CR et 80 % CR respectivement. L'évolution de la conductivité est très similaire à celle des sulfates (Figure 5.23) ce qui laisse supposer une nouvelle fois, un contrôle de cette dernière par la concentration de sulfates en solution.

Pour les deux protocoles, le carbone inorganique dissous augmente au cours de l'expérience tandis que le carbone organique dissous diminue sur la durée de l'essai (Figure 5.24). Les concentrations en carbone inorganique sont supérieures dans les échantillons 80 % CR par rapport aux échantillons 20 % CR. La dissolution de carbonates de calcium ou de magnésium est difficilement envisageable puisque les concentrations de ces deux éléments diminuent au cours du temps pour les deux protocoles (figure 5.25). L'augmentation des carbonates en solution peut donc être reliée à la respiration des micro-organismes qui apparaît donc plus importante dans les échantillons à 80 % CR. Ce résultat est en faveur de la 2^{ème} hypothèse proposée ci-dessus qui concernait la disparition des nitrates dans la solution de drainage au cours de l'essai : l'activité biologique est plus importante dans les échantillons 80 % CR que dans les échantillons 20 % CR.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

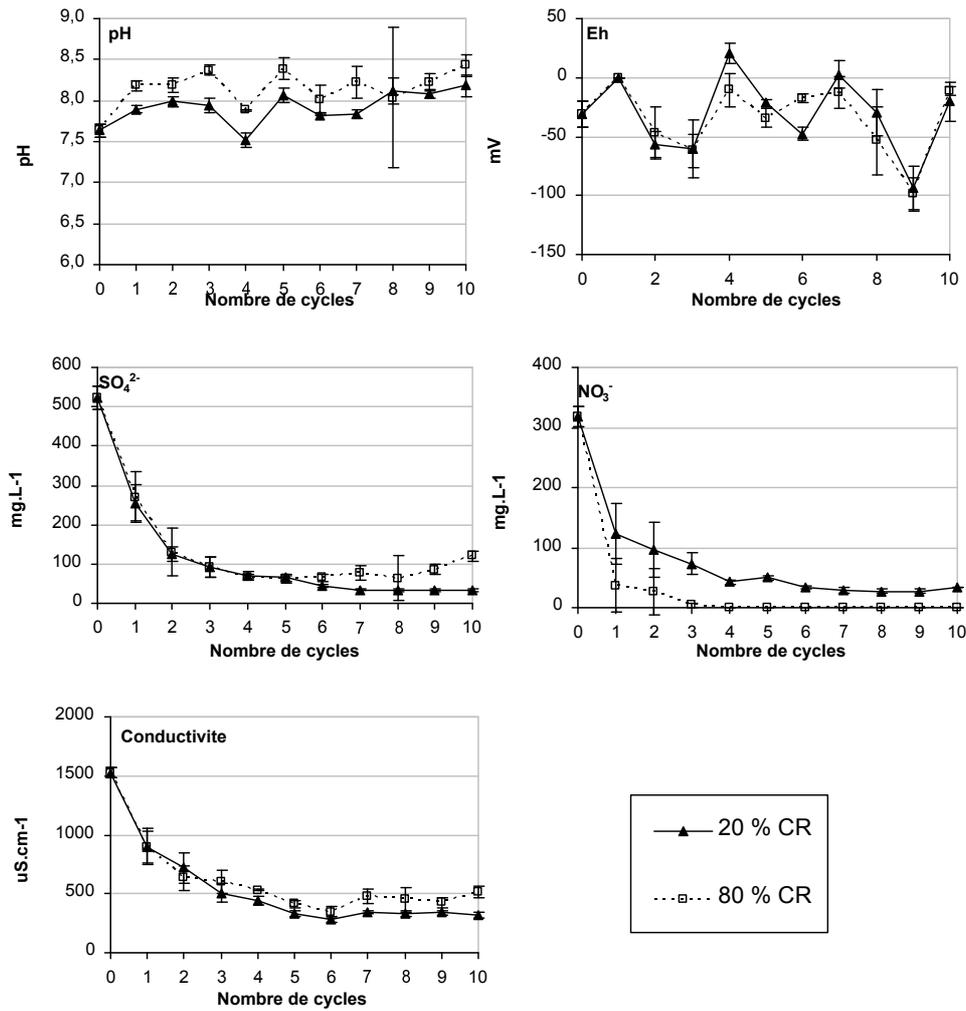


FIGURE 5.22 – Evolution du pH, du Eh, de la conductivité, des concentrations en NO_3^- et SO_4^{2-} des eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens et comparaison entre la conductivité totale et celle induite par les sulfates.

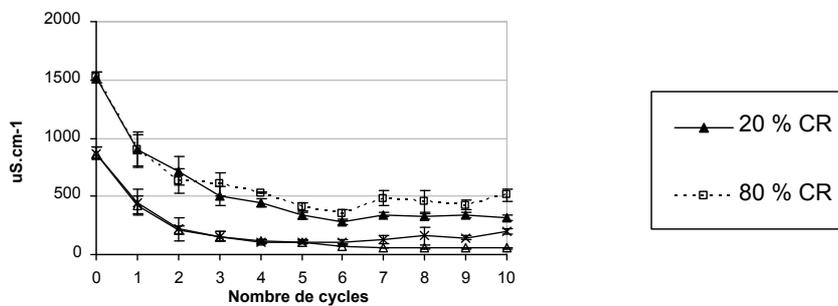


FIGURE 5.23 – Evolution de la conductivité des eaux de saturation du sédiment de Courrières-Les-Lens et de la conductivité calculée des sulfates en solution

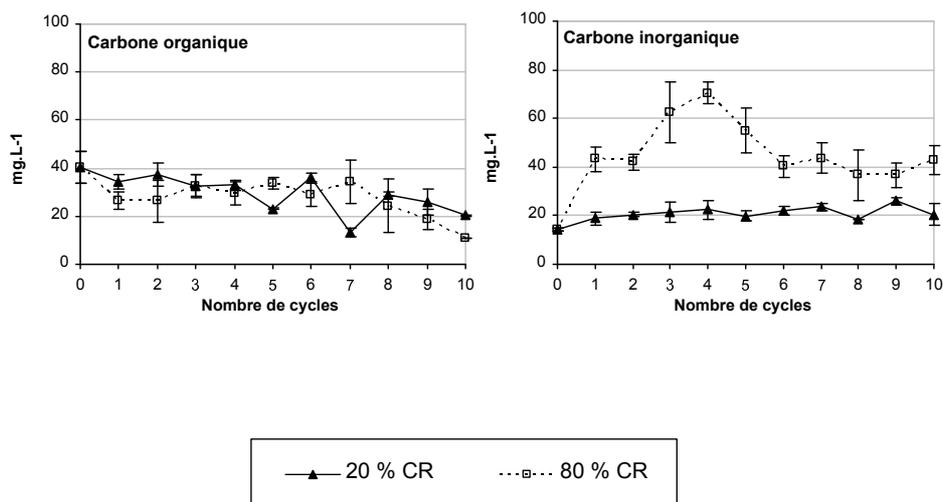


FIGURE 5.24 – Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens.

Cycle	Eaux de saturation 20 % CR	Eaux de saturation 80 % CR
0	-0.73	-0.73
1	-1.10	-1.03
2	-1.46	-1.43
3	-1.71	-1.59
4	-1.81	-1.71
5	-1.91	-1.80
6	-2.14	-1.84
7	-2.22	-1.73
8	-2.23	-1.75
9	-2.21	-1.71
10	-2.23	-1.51

TABLE 5.3 – Evolution des indices de saturation du gypse dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens calculés avec PHREEQC.

Les concentrations en Ca et Mg diminuent fortement entre T_0 et le second cycle puis continuent de diminuer de manière moins marquée jusqu'à la fin de l'essai (Figure 5.25). Les différences de concentrations entre les deux protocoles sont relativement faibles au vu des ordres de grandeur rencontrés. Le Ca et les sulfates sont présents en proportions equimo-

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

lares à T_0 , ce qui vient appuyer l'hypothèse de la dissolution d'un sulfate de calcium tel que le gypse, identifié dans le sédiment initial. Le calcul des indices de saturation des eaux de saturation grâce au logiciel PHREEQC montrent effectivement que la solution à T_0 est proche de la saturation pour ce minéral (Tableau 5.3). Les indices diminuent ensuite pour les deux protocoles ce qui traduit soit un épuisement du stock de gypse du sédiment, soit une dissolution trop lente pour maintenir la solution à saturation au cours de l'expérience. Comme évoqué précédemment, le protocole à 80 % CR induit un appauvrissement plus limité en sulfate. L'échantillon étant plus humide, la plupart des cristaux de gypse restent en permanence en milieu aqueux ce qui permet la réaction de dissolution sur une durée plus longue et donc une recharge de la solution en sulfates. C'est donc très certainement une limitation cinétique imposée par la dissolution du gypse qui expliquerait l'évolution des teneurs en sulfate des eaux de saturation.

Les concentrations en Cd diminuent fortement entre T_0 et le premier cycle (Figure 5.26). Elles passent de 0.06 mg.L^{-1} à 0.02 mg.L^{-1} . Elles restent ensuite stables autour de cette valeur. Globalement, les concentrations mesurées pour les deux protocoles sont similaires. Le calcul des indices de saturation avec PHREEQC indique que les solutions sont proches de l'équilibre avec l'otavite (CdCO_3).

Sur la durée de l'essai, malgré de légères variations, les concentrations en Cu pour les échantillons 80 % CR restent stables, de l'ordre de 0.05 mg.L^{-1} (Figure 5.26). Dans les échantillons 20 % CR par contre, elles augmentent au cours de l'essai et atteignent 0.1 mg.L^{-1} après 10 cycles.

Les concentrations en Zn présentent des écart-types relativement élevés qui ne permettent pas de comparaison entre les deux protocoles appliqués (Figure 5.26). Dans les eaux de saturation 20 % CR, elles varient légèrement tout au long de l'essai mais ne montrent pas de tendance particulière, elles restent relativement stables à l'échelle de l'expérience. Pour les échantillons 80 % CR, les variations sont plus importantes. La concentration maximale mesurée s'approche du mg.L^{-1} . Cependant les valeurs obtenues à T_0 et au cycle 10 sont comparables (0.25 et 0.30 mg.L^{-1} respectivement).

Les concentrations en Zn relevées dans les eaux de saturation sont plus élevées que celles en Cu, elles mêmes supérieures à celles en Cd. Tack et al. (1998) réalisent une observation similaire au cours d'une expérience alternant des cycles d'humidification-séchage sur des sédiments mis en dépôt depuis plusieurs années en Belgique. De plus, les concentrations maximales en Cu et Zn relevées par ces auteurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues au cours de ce travail (environ 1 mg.L^{-1} pour le Zn et 0.1 mg.L^{-1} pour le Cu). Les concentrations en Cd sont nettement supérieures dans nos échantillons, ce qui

s'explique par une teneur totale 10 fois plus élevée dans les sédiments de Courrières-les-lens en comparaison à ceux étudiés par Tack et al. (1998).

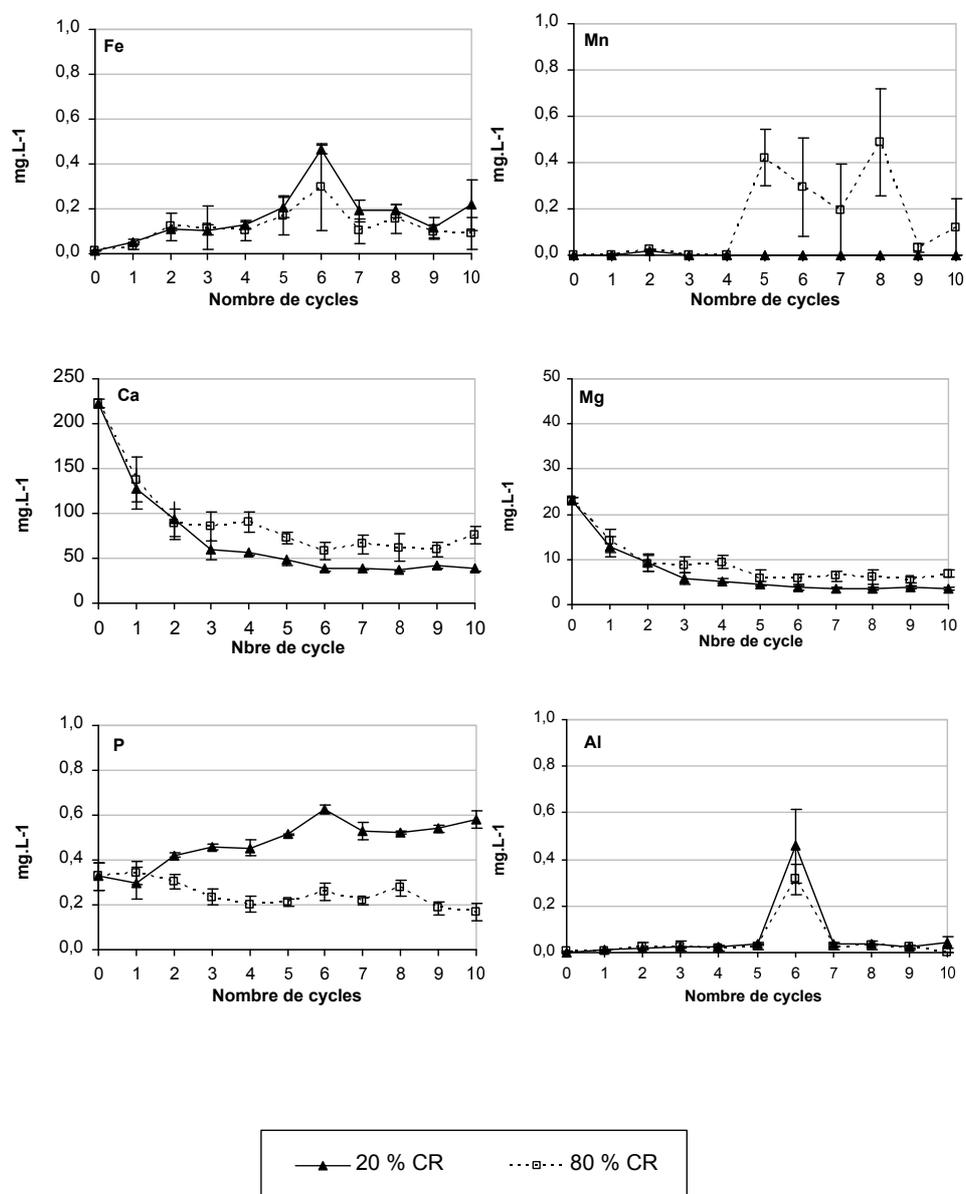


FIGURE 5.25 – Evolution des concentrations en Fe, Mn, P, Al, Ca et Mg dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

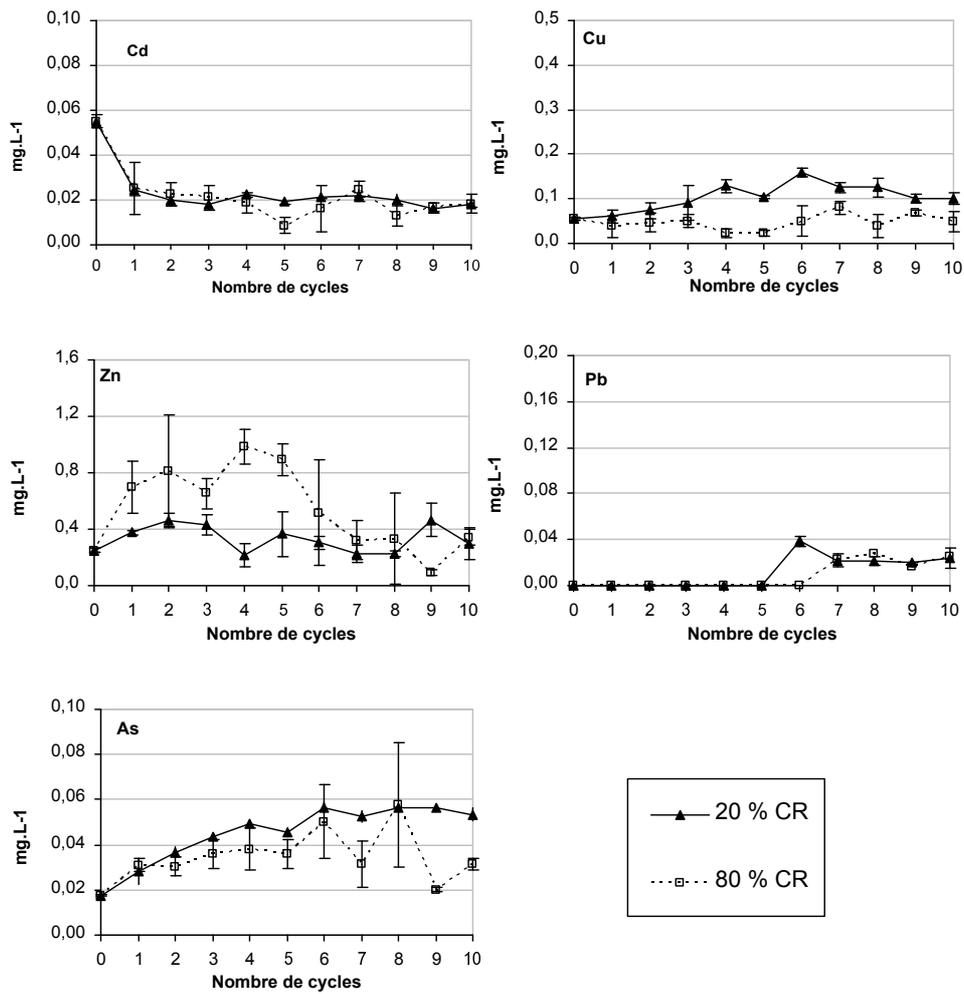


FIGURE 5.26 – Evolution des concentrations en Cd, Cu, Zn, Pb et As dans les eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens.

Le Pb est mis en solution à partir du 6^{ème} cycle pour les échantillons 20 % CR et du 7^{ème} cycle pour les échantillons 80 % CR (Figure 5.26). Le Pb est un élément difficilement mobilisable. Il est important de souligner cette mise en solution dans une matrice sédimentaire ancienne. En effet, les cycles d'humidification-séchage ont conduit à la déstabilisation d'une phase fixatrice du Pb malgré l'âge du dépôt sédimentaire. Les indices de saturation calculés avec PHREEQC, indiquent que les solutions de saturation sont proches de l'équilibre avec la cerusite. La dissolution de PbCO_3 pourrait donc être à l'origine des teneurs en Pb retrouvées en solution. Le carbonate de plomb a été mis en évidence dans des sédiments très contaminés déposés depuis plus de 30 ans en conditions oxydantes (Bataillard et al., 2010). Les concentrations en P augmentent dans les eaux de saturation des échantillons 20 % CR et diminuent dans les échantillons 80 % CR (Figure 5.26). La mise en solution de phosphore plus importante dans les échantillons 20 % CR est probablement le résultat de la minéralisation du phosphore organique. Comme dans le cas des nitrates, et suite aux résultats discutés concernant les carbonates, la plus forte augmentation des teneurs en phosphate dans les échantillons 20 % CR est probablement due au fait qu'ils ne sont pas consommés par les micro-organismes qui s'expriment moins en raison du taux d'humidité insuffisant.

Les cycles d'humidification-séchage appliqués conduisent à une augmentation de la mobilité de l'As (Figure 5.26). En effet, pour les deux protocoles, les concentrations en As augmentent tout au long de l'essai. Elles paraissent légèrement plus élevées dans les échantillons à 20 % CR dans la plupart des cas ce qui pourrait s'expliquer par la compétition avec les phosphates pour certains sites d'adsorption. La diminution de la force ionique des solutions au cours des essais pourrait également expliquer en partie cette mise en solution. Toutefois, les concentrations en Fe augmentent également en solution pour les deux protocoles (Figure 5.26). Ce qui pourrait finalement traduire la présence de colloïdes d'hydroxydes de fer contaminés en arséniate. Les conditions de Eh et pH des eaux de saturation pour les deux protocoles ont été reportées dans un diagramme pe-pH du système Fe-CO₂-H₂O (Figure 5.27). Les eaux de saturation se situent dans le domaine de stabilité des hydrates ferriques ce qui exclut la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Si la mobilisation du Fe observée n'est pas sous forme de Fe^{2+} , une mobilisation du fer sous forme colloïdale peut être envisagée. La diminution de la force ionique des eaux de saturation au cours du vieillissement est susceptible de déstabiliser les phases colloïdales et de provoquer leur mobilisation. Lors d'essais de lixiviation en cascade et en colonne sur des sédiments provenant du site de dépôt expérimental de Lallaing, Lions (2004) a observé des grains d'oxydes de fer à l'état colloïdal. La mobilisation de colloïdes contenant du fer expliquerait ici la mobilisation de cet élément. L'As, également mobilisé, est susceptible d'être associé à cette fraction colloïdale, les oxydes de fer étant une phase fixatrice prépondérante de cet élément en conditions oxydantes (Bowell, 1994; Hartley et al., 2004; Root et al., 2007;

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

Yang et al., 2007; Drahotka et al., 2009).

Les concentrations en Mn sont inférieures à la limite de quantification pour les échantillons 20 % CR. Par contre, pour les échantillons 80 % CR, le Mn est mis en solution à partir du 4^{ème} cycle d'humidification-séchage. Les potentiels d'oxydoréduction sont comparables pour les deux protocoles appliqués ce qui exclut la mobilisation du Mn suite à un état plus réduit des échantillons 80 % CR. Il est toutefois probable que ces derniers permettent le maintien de complexes Mn-matière organique du fait de l'absence de séchage à la différence des échantillons 20 % CR qui favorisent la précipitation d'hydroxydes. Ces mécanismes ont été abordés au chapitre 3.

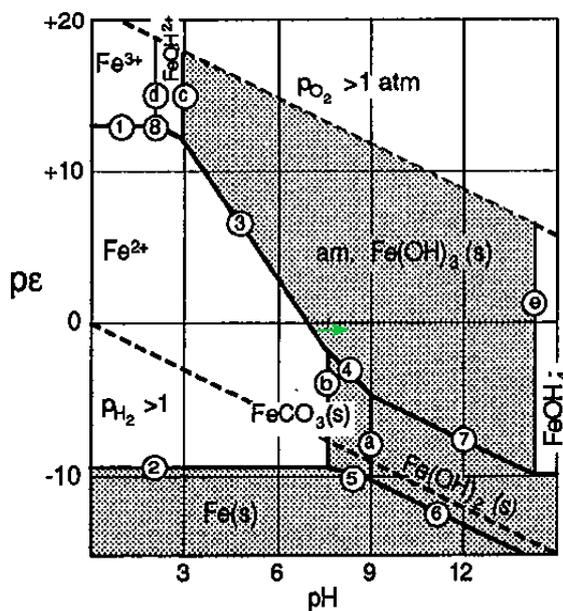


FIGURE 5.27 – Localisation des eaux de saturation du sédiment de Courrières-les-Lens sur le diagramme pH-pe du système Fe-CO₂-H₂O. C_T = 10⁻³. Fe(II) et Fe(III) = 10⁻⁵ (25 °C). D'après Stumm and Morgan (1996).

5.3.3.2 Résultats des essais de lixiviation

Sur l'ensemble de l'essai, le potentiel d'oxydoréduction des solutions de lixiviation est positif sauf pour les échantillons 80 % CR au 7^{ème} cycle mais avec un écart-type important. Lors de l'expérience sur le sédiment frais, les potentiels mesurés sur les lixiviats atteignaient également des valeurs plus élevées que ceux des eaux de saturation ce qui laisse à penser que cela est imputable à la méthode. Cependant, le Eh des lixiviats reste tout de même inférieur à 100 mV tout au long de l'essai, ce qui est cohérent avec ce qu'observe Isaure (2001) dans les eaux de drainage de sédiment en hiver.

Les lixiviats du sédiment initial présentent un pH de 7. Pour les échantillons 20 % CR, le

pH augmente tout au long de l'essai pour atteindre 7.5 après 10 cycles (Figure 5.28). Le pH des lixiviats des échantillons 80 % CR augmente également entre le sédiment initial et la fin de l'essai mais cette augmentation est inférieure à celle observée pour les échantillons 20 % CR (7.2 au 10^{ème} cycle). Ce résultat est à l'opposé des observations faites dans les eaux de saturation pour lesquelles les échantillons 20 % CR présentaient une acidité légèrement plus marquée que les échantillons 80 % CR.

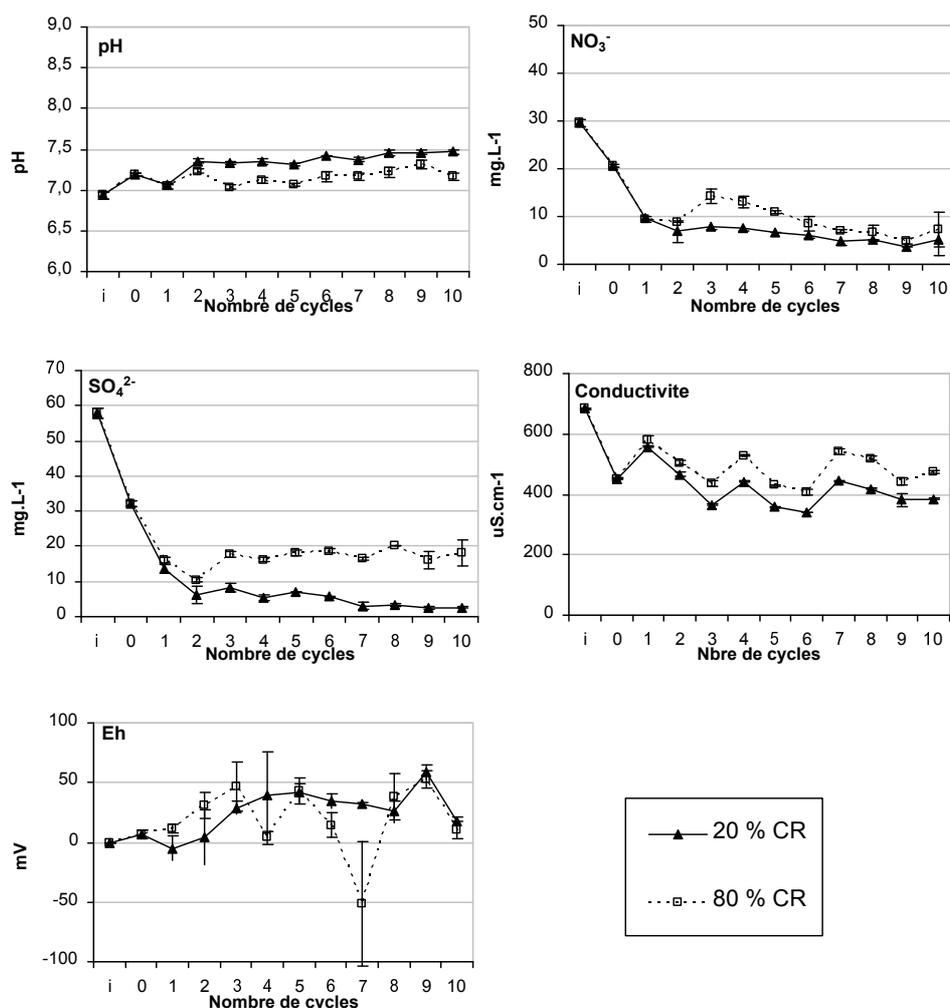


FIGURE 5.28 – Evolution du pH, des concentrations en NO_3^- , SO_4^{2-} et de la conductivité des lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens.

Pour les deux protocoles, les concentrations en nitrates et en sulfates diminuent fortement en début d'expérience. Les concentrations en sulfates passent de 60 mg.L^{-1} à environ 15 mg.L^{-1} pour les deux protocoles après le premier cycle d'humidification-séchage (Figure 5.28).

Les concentrations observées dans les lixiviats sont nettement inférieures à celles des eaux de saturation (plus de 500 mg.L^{-1} à T_0) ce qui s'explique par un phénomène

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

de dilution compte tenu du volume plus important de la solution de lixiviation. Cette extraction montre toutefois une similitude du comportement des sulfates. A partir du 3^{ème} cycle d'humidification-séchage, les concentrations en sulfates augmentent dans les lixivats des échantillons 80 % CR alors qu'elles diminuent dans les échantillons 20 % CR. Cette différence de comportement en fonction du protocole est mise en évidence plus tôt que par le biais de l'étude des eaux de saturation (6^{ème} cycle). Ce résultat vient conforter l'hypothèse d'une mise en solution cinétique de sulfates de calcium qui ne peut se produire que dans les échantillons à plus forte teneur en eau.

Les concentrations en nitrates diminuent quant à elles d'environ 20 mg.L⁻¹ entre le sédiment initial et le premier cycle d'humidification-séchage pour les deux protocoles. Pour les échantillons 20 % CR, elles continuent ensuite à diminuer de façon régulière au cours des cycles suivants pour atteindre approximativement 5 mg.L⁻¹ après 10 cycles. Pour les échantillons 80 % CR, un pic à 15 mg.L⁻¹ est atteint au troisième cycle, puis les concentrations en nitrates diminuent régulièrement pour atteindre 7 mg.L⁻¹ à la fin de l'essai. Les teneurs sont finalement très basses et relativement similaires dans les 2 cas.

Comme dans les eaux de saturation, la conductivité des lixivats diminue au cours de l'essai avec cependant de fortes variations. Elle est d'environ 700 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ dans les lixivats du sédiment initial et diminue à 450 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ après T₀. Au premier cycle, elle augmente pour atteindre approximativement 550 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ pour les deux protocoles. Elle tend ensuite à diminuer bien que des augmentations ponctuelles soient constatées. A partir du troisième cycle et jusqu'à la fin de l'essai, la conductivité des échantillons 80 % CR reste supérieure à celle mesurée dans les échantillons 20 % CR avec un écart moyen de 80 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Bien que la conductivité des eaux de saturation soit plus de 3 fois supérieure à celle des lixivats à T₀, en fin d'essai les valeurs sont comparables.

Les teneurs en carbone organique dissous diminuent sur la durée de l'essai comme pour les eaux de saturation (Figure 5.29).

Pour les échantillons 80 % CR, les teneurs en carbone inorganique augmentent et sont comparables à celles observées dans les eaux de saturation. Par contre, les teneurs en carbone inorganique dans les lixivats des échantillons 20 % CR diminuent, ce qui n'avait pas été mis en évidence au cours de l'étude des eaux de saturation (teneur stable autour de 20 mg.L⁻¹).

Le pH est la conductivité plus élevés dans les échantillons 80 % CR s'accompagnent de concentrations plus élevées en Cd, Cu, Zn et Mg dans les lixivats de ces échantillons en comparaison aux lixivats des échantillons 20 % CR (Figure 5.30). Les différences de concentrations de ces éléments entre les deux protocoles apparaissent dès le 3^{ème} cycle

d'humidification-séchage et perdurent dans les mêmes proportions jusqu'à la fin de l'essai. Dans les échantillons 20 % CR, les concentrations de ces quatre éléments diminuent tout au long de l'essai. Dans les lixiviats du sédiment initial, Cd, Cu, Zn et Mg sont présents à hauteur de 0.03 mg.L^{-1} , 0.06 mg.L^{-1} , 0.12 mg.L^{-1} et 6.7 mg.L^{-1} respectivement. A la fin de l'essai les concentrations pour ces éléments sont de 0.02 mg.L^{-1} , 0.04 mg.L^{-1} , 0.06 mg.L^{-1} et 4 mg.L^{-1} respectivement. Comme constaté pour les eaux de saturation, tout au long de l'expérience, les concentrations en Zn sont plus élevées que celles en Cu elles mêmes supérieures à celle de Cd dans les lixiviats. Les résultats obtenus par Du Laing et al. (2007) dans les eaux interstitielles de sédiments anciens subissant des cycles constitués de 2 jours de saturation suivi de 8 jours de séchage sont comparables. Les auteurs constatent des maximas des concentrations en Cd, Cu et Zn atteignant respectivement 0.008 mg.L^{-1} , 0.06 mg.L^{-1} et 0.1 à 0.2 mg.L^{-1} . Les ordres de grandeur qu'ils obtiennent pour les concentrations en Cu et Zn sont de plus comparables à ce qui est observé ici. Seules les concentrations en Cd sont nettement inférieures (0.008 mg.L^{-1} vs 0.02 mg.L^{-1}) ce qui s'explique par une teneur total supérieure dans les sédiments de Courrières-Les-Lens (100 mg.kg^{-1} vs 30.2 mg.kg^{-1} dans les échantillons de Du Laing et al. (2007)). Dans les lixiviats des échantillons 80 % CR, les concentrations en Mg diminuent également mais restent tout de même légèrement supérieures (5 mg.L^{-1} après 10 cycles) et les concentrations de Cd restent proches de 0.03 mg.L^{-1} tout au long de l'essai. Les concentrations en Zn augmentent légèrement suite aux 3^{ème} et au 4^{ème} cycles mais diminuent ensuite pour revenir progressivement à des valeurs comparables à ce qui est mesuré dans les lixiviats du sédiment initial.

Les concentrations en Cu augmentent également suite au 2^{ème} et 3^{ème} cycles mais diminuent ensuite pour atteindre 0.05 mg.L^{-1} à la fin de l'essai.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

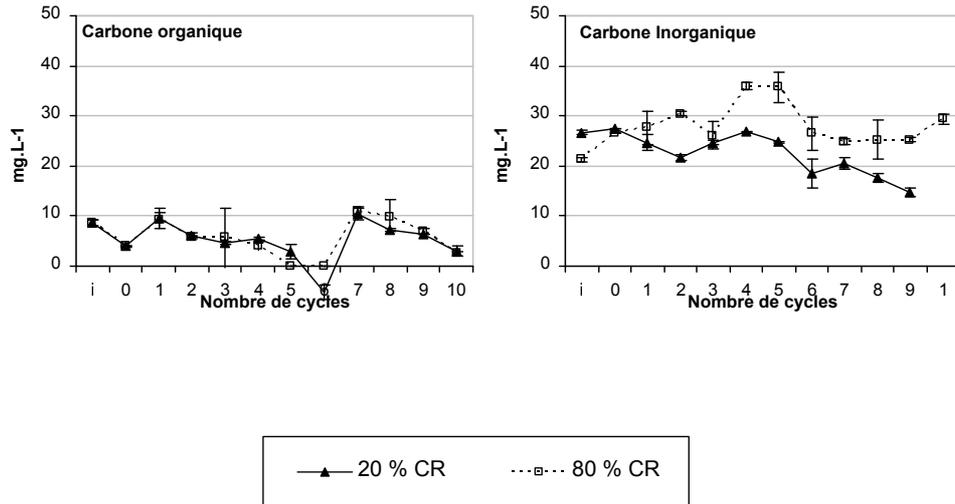


FIGURE 5.29 – Evolution des concentrations en carbone organique et inorganique dissous dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens

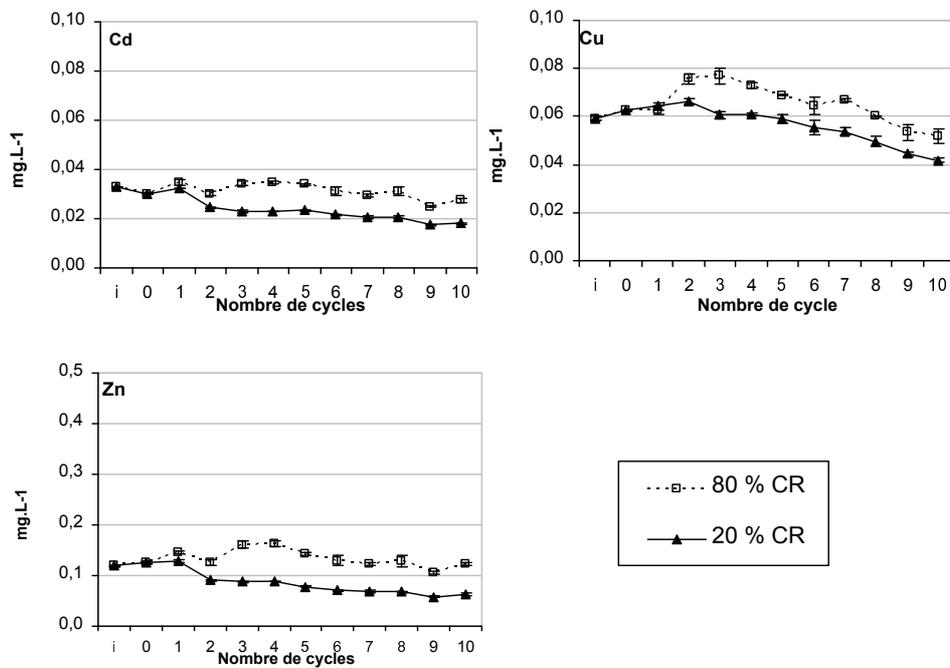


FIGURE 5.30 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens

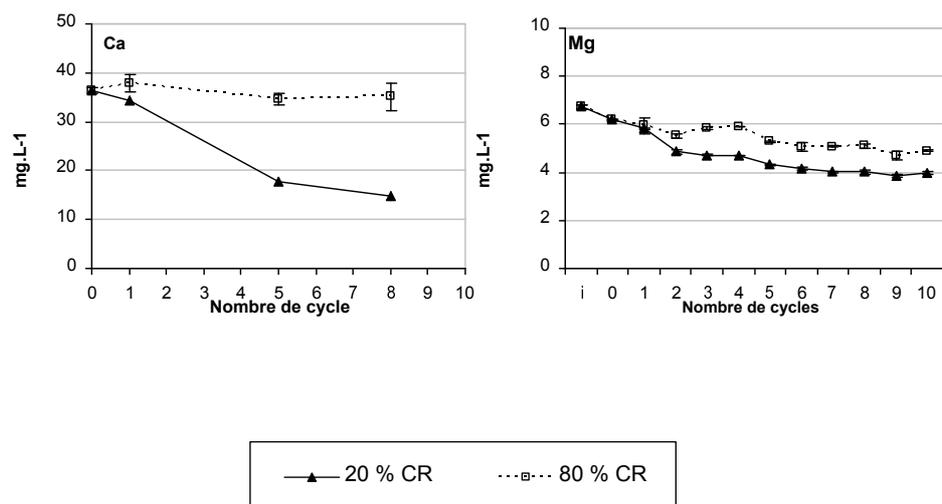


FIGURE 5.31 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens

Le Ca a été mesuré à titre indicatif car présent dans la matrice d'extraction utilisée lors des lixiviations (Figure 5.31). Des tendances générales peuvent malgré tout être observées. Si concentrations en Ca diminuent fortement au cours de l'essai pour les échantillons 20 % CR, elles restent stables pour les échantillons 80 % CR ce qui pourrait être lié à la solubilisation du gypse déjà évoquée dans le cas des sulfates mais aussi de carbonate de Ca et de Mg. Les données obtenues ont été utilisées afin d'alimenter le code géochimique PHREEQC. Les résultats de modélisation indiquent des indices de saturation pour la calcite, l'aragonite et la dolomite qui sont plus proches de l'équilibre de solubilité pour les lixiviats 80 % CR que pour ceux des échantillons 20 % CR (Tableau 5.4).

Pour les deux protocoles, une augmentation des concentrations en Fe dans les lixiviats au cours de l'essai est constatée (+0.01 mg.L⁻¹ entre le sédiment initial et après 10 cycles). Le report des caractéristiques des lixiviats dans un diagramme pH-pE du système Fe-CO₂-H₂O indique que les conditions sont propices à la présence d'oxyhydroxydes de Fe dans les échantillons (Figure 5.32). L'hypothèse de mobilisation d'oxydes de fer à l'état colloïdal lors de l'interprétation des résultats obtenus sur les eaux de saturation pourrait également expliquer cette mise en solution dans la mesure où les conditions ne sont pas propices à la présence de Fe²⁺ soluble.

Les concentrations en Mn sont inférieures à la limite de détection de l'ICP-AES tout au long de l'essai pour les deux protocoles ce qui était déjà le cas pour les eaux de saturation

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

des échantillons 20 % CR. Des concentrations faibles de l'ordre de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$ avaient été mises en évidence dans les eaux de saturation des échantillons 80 % CR.

Comme dans le cas des eaux de saturation, le P et l'As sont mis en solution en plus grande quantité dans les lixiviats des échantillons 20 % CR que dans ceux des échantillons 80 % CR (Figure 5.33).

Les concentrations en As augmentent au début de l'essai pour les deux protocoles . A partir du 1^{er} cycle, elles se stabilisent pour les échantillons 20 % CR à hauteur de 0.03 mg.L^{-1} . Pour les échantillons 80 % CR elles diminuent progressivement jusqu'à devenir inférieures à la limite de quantification à partir du 4^{ème} cycle et ce jusqu'à la fin de l'essai. Les concentrations en P augmentent d'environ 0.1 mg.L^{-1} entre le sédiment initial et le premier cycle pour les deux protocoles et atteignent ainsi 0.35 mg.L^{-1} approximativement. Elles se maintiennent ensuite à cette valeur jusqu'à la fin de l'essai pour les échantillons 20 % CR. Pour les échantillons 80 % CR, elles diminuent légèrement et progressivement au cours de l'essai pour atteindre 0.15 mg.L^{-1} à la fin de l'expérience. Comme évoqué précédemment, la plus forte augmentation des teneurs en phosphate dans les échantillons 20 % CR est probablement due au fait qu'ils ne sont pas consommés par les microorganismes qui s'expriment moins en raison du taux d'humidité insuffisant.

Phases	Aragonite		Calcite		Dolomite		Dolomite-ord	
	20 %	80 %	20 %	80 %	20 %	80 %	20 %	80 %
0	-1.78	-1.78	-1.63	-1.63	-2.66	-2.66	-2.65	-2.65
1	-1.07	-1.01	-0.92	-0.86	-1.23	-1.15	-1.22	-1.14
2	-0.8	-0.83	-0.65	-0.69	-0.71	-0.78	-0.7	-0.77
3	-1.06	-1.24	-0.92	-1.1	-1.17	-1.58	-1.17	-1.58
4	-2.09	-1.14	-1.94	-0.99	-3.14	-1.39	-3.14	-1.38
5	-1.37	-1.13	-1.23	-0.99	-1.68	-1.4	-1.67	-1.4
6	-1.36	-1.04	-1.22	-0.89	-1.65	-1.24	-1.64	-1.23
7	-1.36	-0.96	-1.22	-0.82	-1.62	-1.1	-1.61	-1.09
8	-1.27	-0.9	-1.12	-0.75	-1.43	-0.96	-1.42	-0.95
9	-1.26	-0.84	-1.11	-0.69	-1.4	-0.87	-1.39	-0.86
10	-1.28	-0.9	-1.13	-0.75	-1.43	-0.98	-1.42	-0.97

TABLE 5.4 – Evolution des indices de saturation de l’aragonite, de la calcite et de la dolomite dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens obtenus avec PHREEQC.

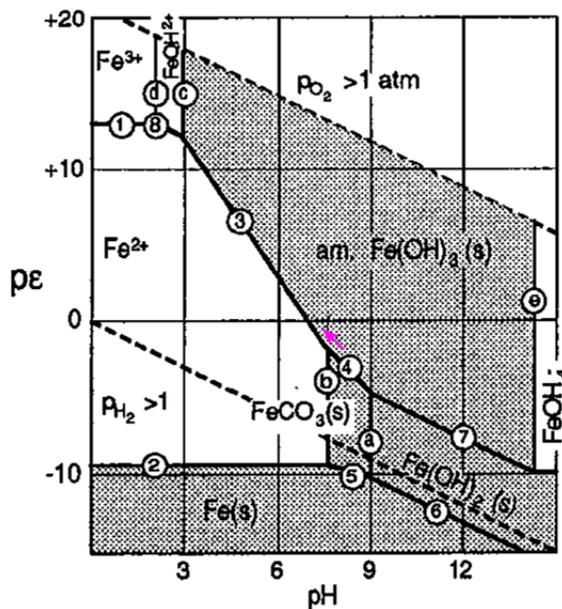


FIGURE 5.32 – Localisation des lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens sur le diagramme pH-pe du système Fe-CO₂-H₂O. C_T = 10⁻³. Fe(II) et Fe(III) = 10⁻⁵ (25 °C). D’après Stumm and Morgan (1996).

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

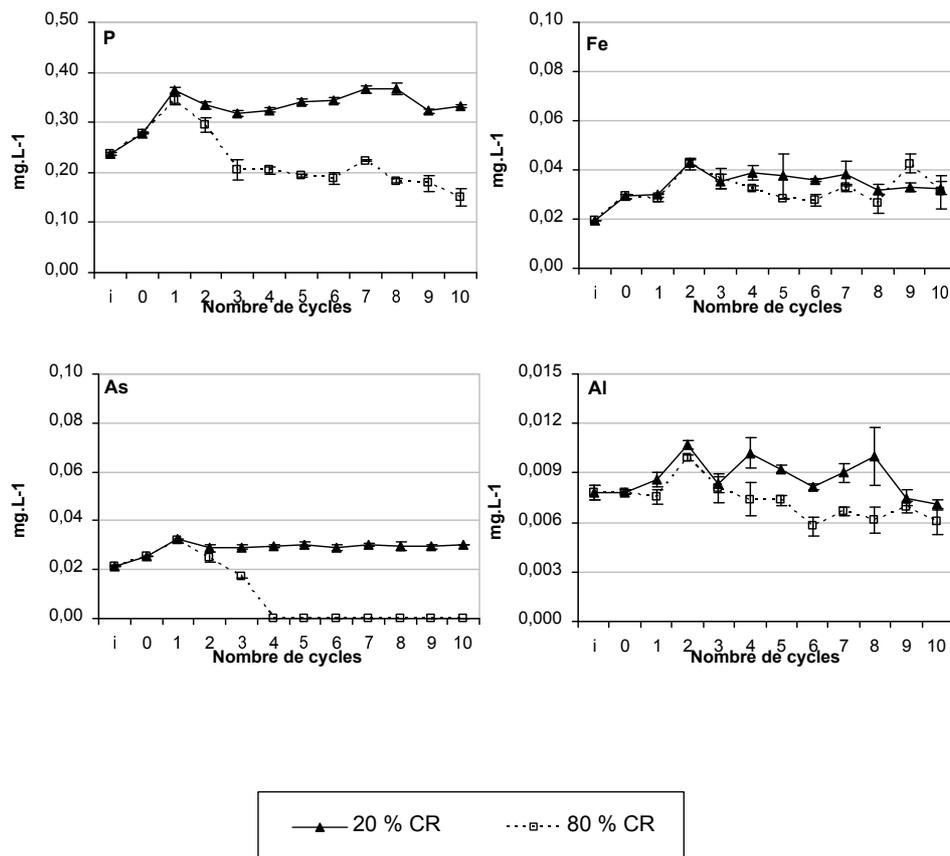


FIGURE 5.33 – Evolution des concentrations en P, Fe, As et Al dans les lixiviats du sédiment de Courrières-les-Lens.

5.3.3.3 Résultats des extractions chimiques sélectives

Fraction « échangeable »

Les concentrations en Al et Pb sont inférieures à la limite de quantification de l'ICP-AES tout au long de l'essai dans cette fraction. Les cycles d'humidification-séchage provoquent une augmentation des concentrations en Cd et Zn dans les extraits au nitrate de calcium au cours de l'essai (Figure 5.34). Initialement présent à hauteur de 0.64 % dans la fraction « échangeable », le Cd augmente progressivement et atteint 0.95 % dans les échantillons 20 % CR et 1.11 % dans les échantillons 80 % CR. Le Zn est également en plus forte quantité dans les échantillons 80 % CR dans cette fraction. Dans le sédiment initial, 0.15 % du Zn est associé à cette fraction. Cette dernière représente, à la fin de l'essai, 0.25 % du Zn total pour les échantillons 20 % CR et 0.38 % pour les échantillons 80 % CR. Une mise en solution plus importante du Zn dans les eaux de saturation et dans les lixiviats des

échantillons 80 % CR a été constatée précédemment. La mobilité du Zn serait favorisée par le maintien d'une teneur en eau à la capacité de rétention des échantillons.

Les concentrations en Cu restent relativement stables tout au long de l'essai à l'exception d'un pic de concentration au second cycle pour les échantillons 80 % CR (0.21 % du Cu total). Les concentrations en As extrait par ce réactif sont inférieures à la limite de quantification tout au long de l'essai pour les échantillons 20 % CR. Pour les échantillons 80 % CR, une légère mise en solution est constatée entre le 3^{ème} et le 5^{ème} cycle.

Les proportions de Cd et Cu dans la fraction échangeable du sédiment de Courrières-Lens sont du même ordre de grandeur que celles observées en fin d'essai pour le sédiment frais. Par contre, le Zn est associé en plus grande quantité à cette fraction pour le sédiment frais. Bien que le Fe soit extrait en très faibles quantités dans cette fraction pour les deux protocoles, les concentrations rencontrées sont systématiquement plus élevées pour les échantillons 80 % CR que dans les échantillons 20 % CR. Globalement dans cette fraction, les quantités de Fe augmentent pour les échantillons 80 % CR alors qu'elles diminuent pour les échantillons 20 % CR. Elles sont d'ailleurs inférieures à la limite de quantification à la fin de l'essai pour ces derniers.

Les concentrations en Mn sont inférieures à la limite de quantification analytique dans les échantillons 20 % CR au début de l'essai puis apparaissent à partir du 6^{ème} cycle. Elles restent toutefois très faibles, de l'ordre de 0.1 % du Mn total.

Dans les échantillons 80 % CR par contre, le Mn est extrait dans cette fraction à partir du second cycle d'humidification-séchage. Le protocole avec maintien à la capacité de rétention entraînerait donc une augmentation du Mn en position échangeable. Ce résultat rejoint les observations faites sur les eaux de saturation pour lesquelles seul le protocole 80 % CR provoquait la mise en solution du Mn.

Le Mg varie très peu dans cette fraction et les concentrations mesurées pour les deux protocoles sont comparables.

Bien qu'extrait en faibles quantités, le P présente un comportement similaire à ce qui a été observé dans les eaux de saturation et les lixiviats. Les cycles avec maintien à la capacité de rétention semblent provoquer une diminution de la mobilité du P alors que les cycles avec séchage à 20 % CR semblent au contraire augmenter la mobilité de cet élément.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

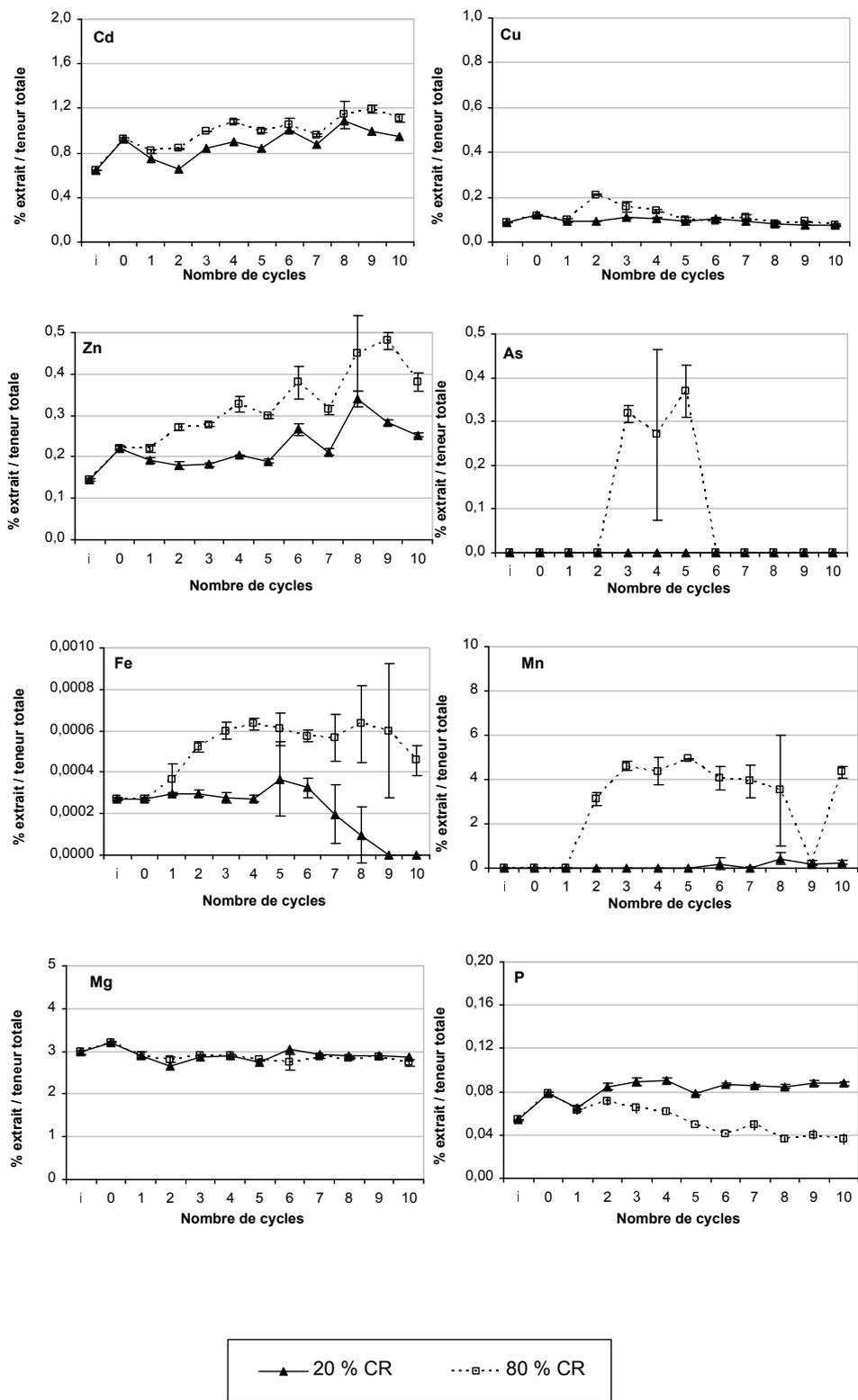


FIGURE 5.34 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ du sédiment de Courrières-les-Lens

Fraction « acido-soluble »

Les figures 5.35 et 5.36 présentent les résultats obtenus après extraction à l'acétate d'ammonium à pH 5. Ce réactif extrait la totalité du Cd présent dans les échantillons (la plupart des valeurs d'extraction dépassent 100 % en raison d'une probable sous-estimation de la teneur totale initiale). Le suivi de l'évolution du sédiment frais avait déjà montré le transfert rapide de cet élément vers cette fraction acido-soluble (80 % après 3 cycles). Ces résultats obtenus pour les sédiments mis en dépôt depuis plus de 10 ans, montrent que cet élément a été totalement redistribué après la mise à terre. Les alternances humidification-séchage n'ont aucune incidence sur cette extraction comme pour la quasi-totalité des autres éléments à l'exception de Mn et Fe (Figure 5.35).

L'Arsenic est initialement inférieur à la limite de quantification dans cette fraction et, à part un pic à T_0 , il le reste jusqu'au 3^{ème} cycle. A partir de ce cycle, il est extrait à hauteur de 20 % approximativement et ce jusqu'à la fin de l'essai. Lors des essais sur le sédiment frais, l'As n'avait pas été extrait dans cette fraction. Les cycles d'humidification-séchage ont donc provoqué la déstabilisation d'une phases non présente dans le sédiment frais et le transfert de l'As qui lui était associé vers la fraction dite « acido soluble ».

Les quantités de Zn, Pb, Al et Cu associés à cette fraction fluctuent au cours de l'essai mais restent relativement stables et comparables pour les deux protocoles.

Sur la totalité de l'expérience, le Pb diminue légèrement dans l'extrait acido-soluble. Initialement présent à hauteur de 50 %, en fin d'essai seul 40 % du Pb total sont toujours associés à cette fraction. Ces teneurs sont comparables à ce qui a été observé sur le sédiment frais en fin d'expérience.

Les quantités d'Al dans cette fractions sont très faibles. Elles varient au cours de l'essai mais restent tout de même comparables entre le début et la fin de l'expérience.

La différence de teneurs en eau des sédiments engendre, par contre, des différences de comportements pour le Fe et le Mn. Pour le protocole avec séchage, ces deux éléments restent en proportion relativement stable dans la fraction « acido-soluble ». Par contre, le protocole avec maintien à 80 % de la capacité de rétention entraîne une augmentation du Fe et du Mn dans cette fraction. Le Mn augmente de 10 % entre le sédiment initial et le 4^{ème} cycle. Le Fe, quant à lui, est présent en faible quantité dans cette fraction, sa concentration varie beaucoup mais augmente entre le début et la fin de l'essai d'environ 0.5 %.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

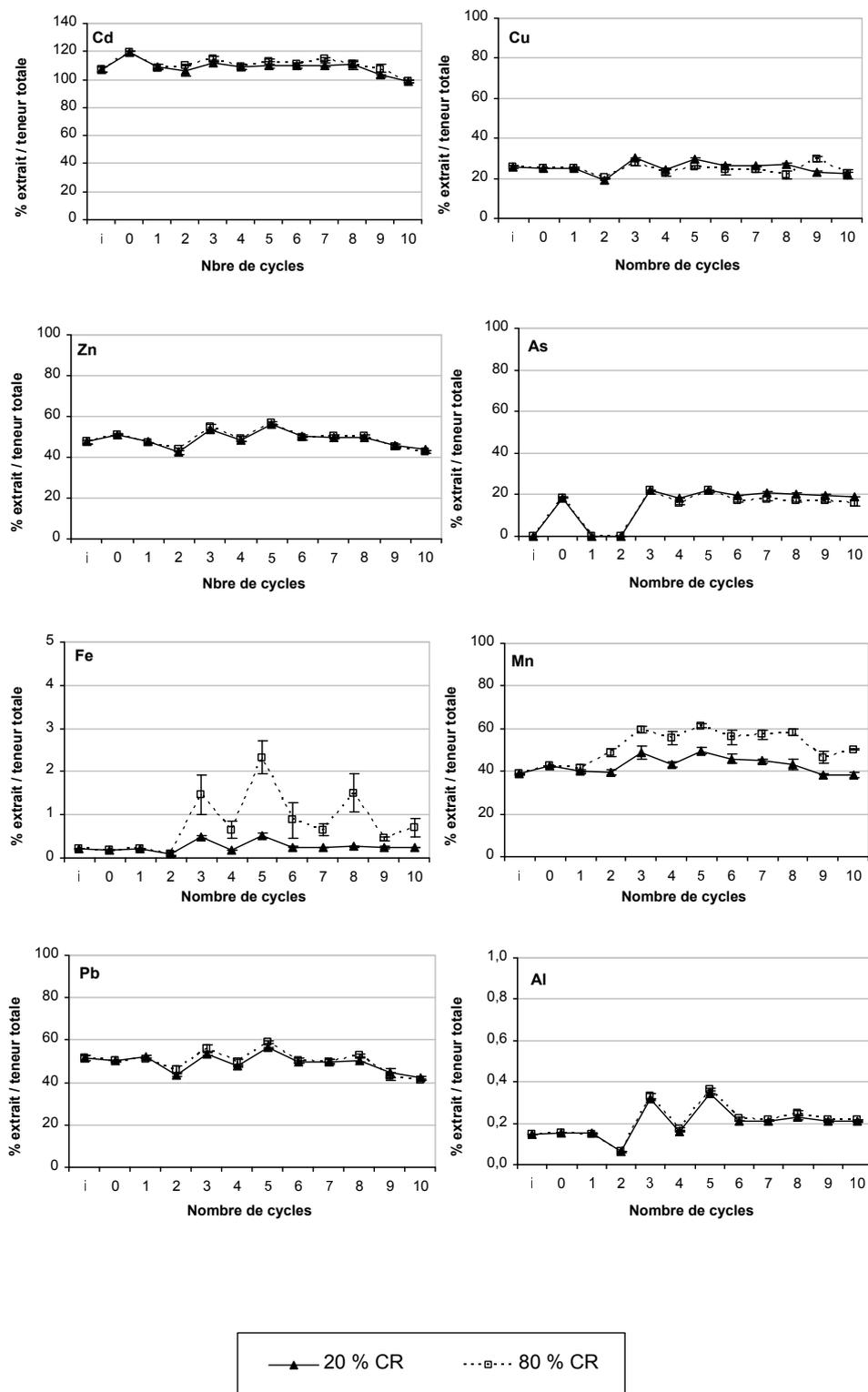


FIGURE 5.35 – Evolution des concentrations en métaux et majeurs dans les extraits à l'acétate d'ammonium du sédiment de Courrières-les-Lens.

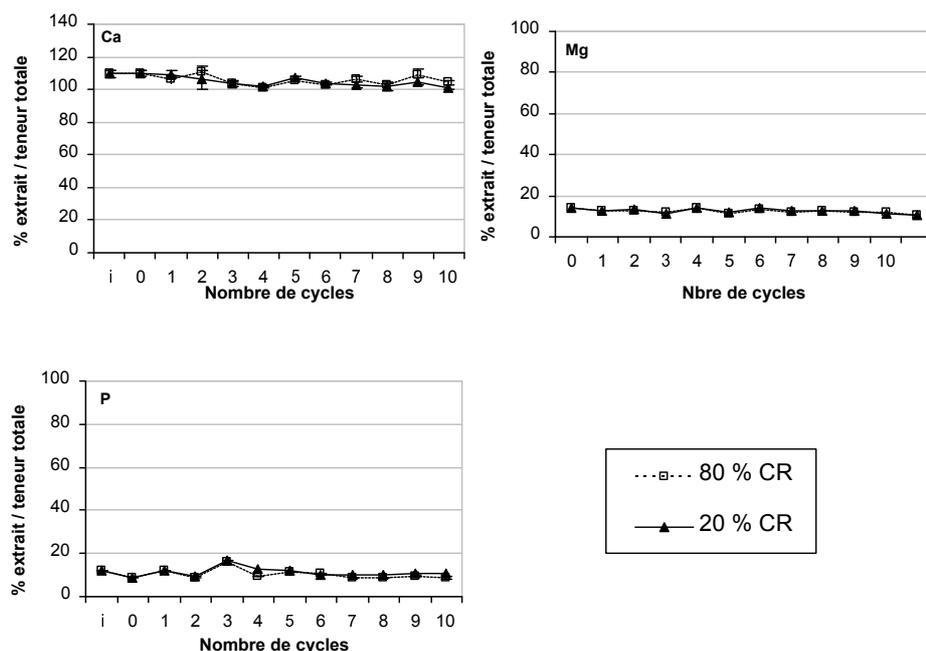


FIGURE 5.36 – Evolution des concentrations en Ca, Mg et P dans les extraits à l'acétate d'ammonium du sédiment de Courrières-Les-Lens.

Fraction « matière organique »

Les figures 5.37, 5.38 et ?? présentent les résultats obtenus suite à l'extraction au pyrophosphate de sodium utilisé pour mettre en solution la fraction « matière organique ».

Les pourcentages de Cd rencontrés dans cette fraction varient fortement. Dans le sédiment initial, 45 % du Cd total est extrait à l'aide de pyrophosphate de sodium. La fraction extraite augmente fortement suite au premier cycle et comprend entre 70 et 75 % du Cd total selon le protocole. Elle diminue ensuite pour atteindre environ 50 % pour les deux protocoles au 4^{ème} cycle. Une différence de concentration est ensuite induite par la différence de teneur en eau des échantillons. Les pourcentages de Cd diminuent dans les deux cas mais atteignent 40 % dans les échantillons 80 % CR et 30 % dans les échantillons 20 % CR. En fin d'essai ils augmentent de nouveau pour les échantillons 80 % CR jusqu'à atteindre 50 %. Pour les échantillons 20 % CR, 35 % de Cd sont associés à la fraction « matière organique » à la fin de l'essai. Le Cd est le seul élément présentant de telles variations dans cette fraction.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

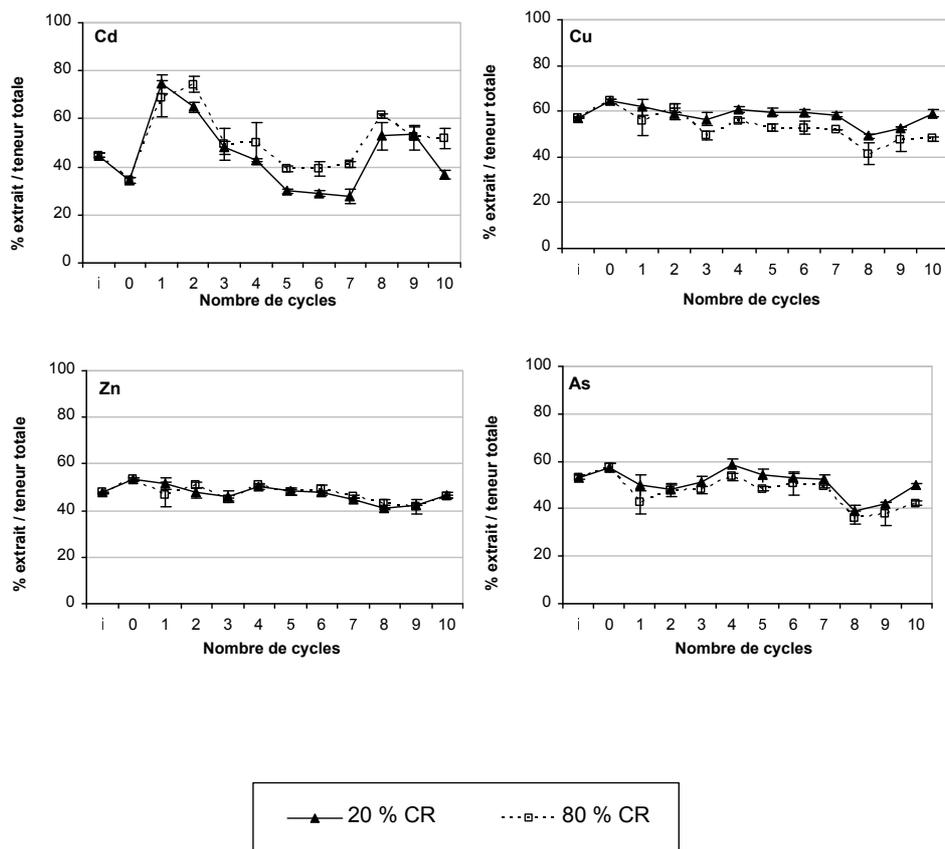


FIGURE 5.37 – Evolution des concentrations en Cd, Cu, Zn et As dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment de Courrières-les-Lens

Le Zn extrait varie légèrement au cours de l'essai mais reste globalement présent à hauteur de 45 % dans les solutions d'extraction quel que soit la teneur en eau des échantillons (Figure 5.37). Le Cu des échantillons 20 % CR extrait par le pyrophosphate reste proche de sa valeur initiale (60 %) tout au long de l'essai. Par contre, le vieillissement à 80 % CR, induit une diminution de cette fraction au cours de l'essai (Figure 5.37). A l'exception d'une diminution importante au 8^{ème} cycle, les pourcentages d'As dans les échantillons 20 % CR restent proches de 50 %. Dans les échantillons 80 % CR par contre, ils diminuent d'environ 10 % entre le début et la fin de l'expérience (Figure 5.37).

Le Fe et le Mn restent stables dans cette fraction pour le protocole 20 % CR. Par contre, le protocole avec maintien à 80 % de la capacité de rétention entraîne une augmentation des pourcentages de ces éléments dans la fraction extraite au pyrophosphate de sodium. Entre le sédiment initial et la fin de l'essai, le Fe passe de 6.5 % à 8 % dans cette fraction et le Mn de 9 % à plus de 25 %.

Les pourcentages de Pb sont légèrement plus élevés dans les échantillons 80 % CR mais varient peu au cours de l'essai (Figure 5.38). Les quantités d'Al dans cette fraction sont très faibles (inférieures au pourcent), et restent globalement au cours de l'essai (Figure 5.38).

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

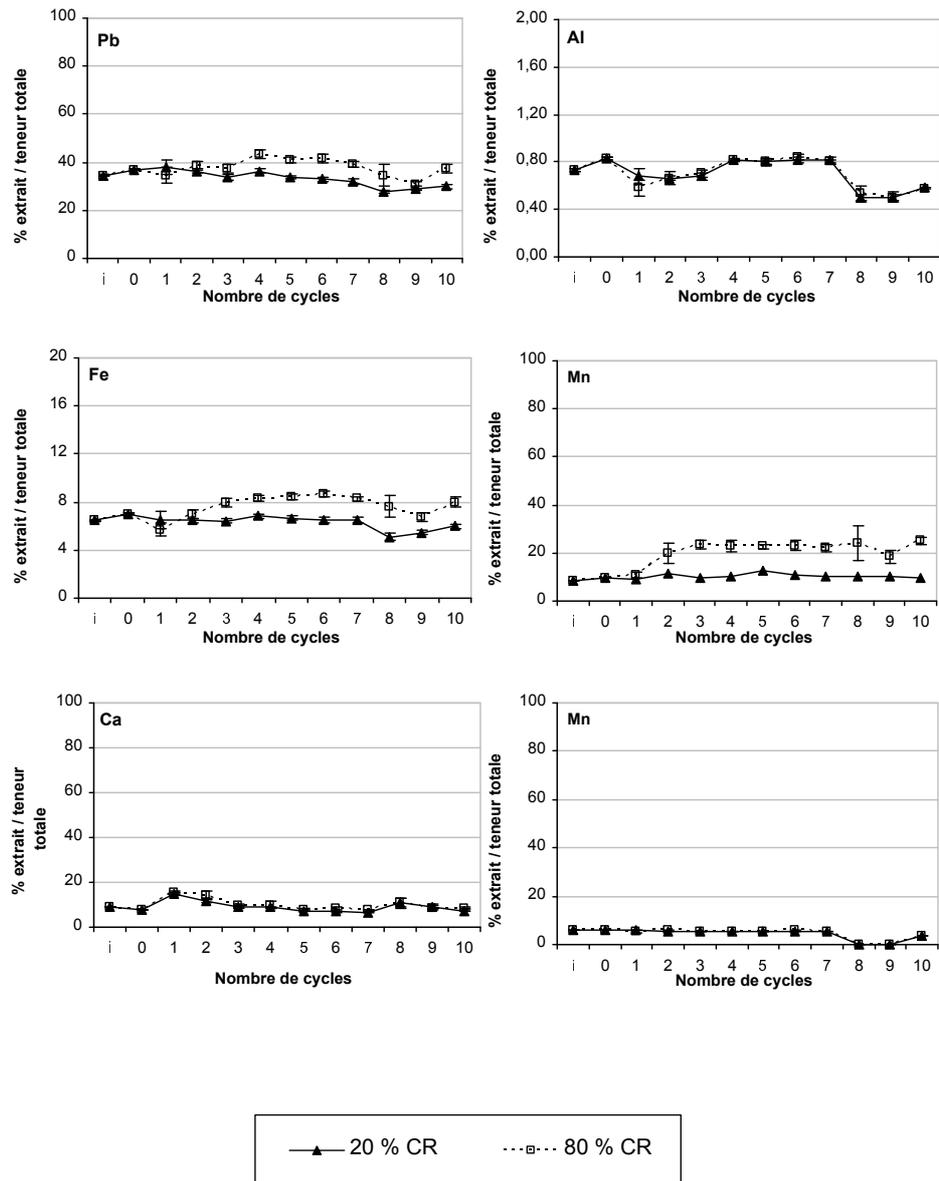


FIGURE 5.38 – Evolution des concentrations en Pb, Al, Fe, Mn, Ca et Mg dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment de Courrières-les-Lens.

Fraction « oxydes de fer »

Les concentrations en Fe, Mn et Ca dans les extraits au CBD sont comparables pour les deux protocoles tout au long de l'expérience (Figure 5.39).

Seul l'As semble sensible aux différentes conditions appliquées. En effet, les concentrations d'As extrait au CBD deviennent brusquement inférieures à la limite de quantification à partir du 3^{ème} cycle pour les échantillons 80 % CR alors que plus de 60 % sont extraits dans les échantillons 20 % CR. Cependant, la limite de quantification est relativement élevée pour cet élément. Les extraits au CBD, du fait de la matrice d'extraction, peuvent induire la formation de sels pendant l'analyse et ainsi endommager l'ICP-AES. De ce fait, les solutions sont systématiquement diluées 20 fois avant analyse. S'ajoute à cela la limite de détection de l'appareil relativement élevée pour cet élément (15 ppb). Cela amène la limite de quantification à 30 mg.L^{-1} soit près de 50 % de l'As total.

En plus de ne pas être sensibles aux différentes conditions appliquées, les pourcentages de Fe dans la fraction varient peu tout au long de l'essai. Globalement une légère augmentation de l'ordre de 5 % est mesurée sur la totalité de l'expérience. De plus, les pourcentages de Fe extraits au CBD sur le sédiment frais sont comparables à ceux mesurés ici (sédiment mis en dépôt depuis plus de 10 ans).

Les pourcentages de Cd, Cu et Zn rencontrés dans cette fraction tendent quant à eux à diminuer (Figure 5.40). Pour le Cu et le Cd, la diminution est légèrement moins marquée pour les échantillons 20 % CR. Pour le Zn la diminution observée est comparable quel que soit le protocole appliqué et de fortes variations sont observées d'un cycle à l'autre. Le Pb extrait par ce réactif varie très peu au cours de l'essai de vieillissement : approximativement 20 % du Pb total est extrait par le CBD pour les deux protocoles et sur la totalité de l'essai.

Les pourcentages de Mn et de Ca quant à eux augmentent. Le Mn est initialement extrait à hauteur de 50 % de sa teneur totale pour atteindre, après les 10 cycles, 60 % dans les échantillons 20 % CR et 54 % dans les échantillons 80 % CR.

Les pourcentages de Ca passent de 40 % en début d'essai à environ 50 % après 10 cycles pour les deux protocoles.

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

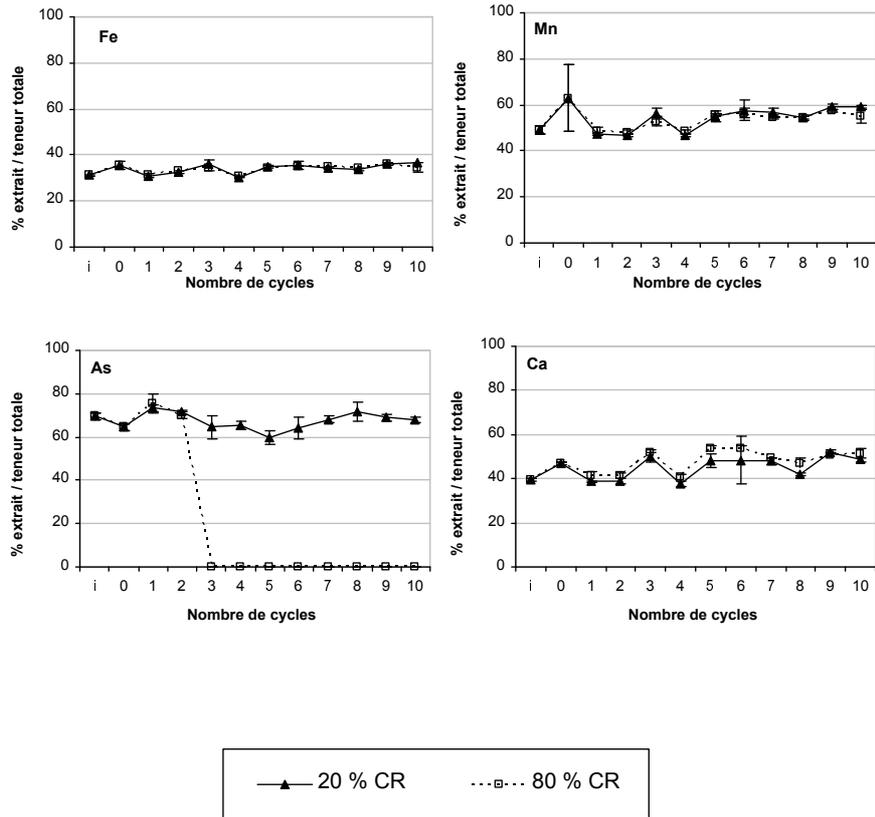


FIGURE 5.39 – Evolution des concentrations en Fe, Mn, As et Ca dans les extraits au CBD du sédiment de carrières-les-Lens

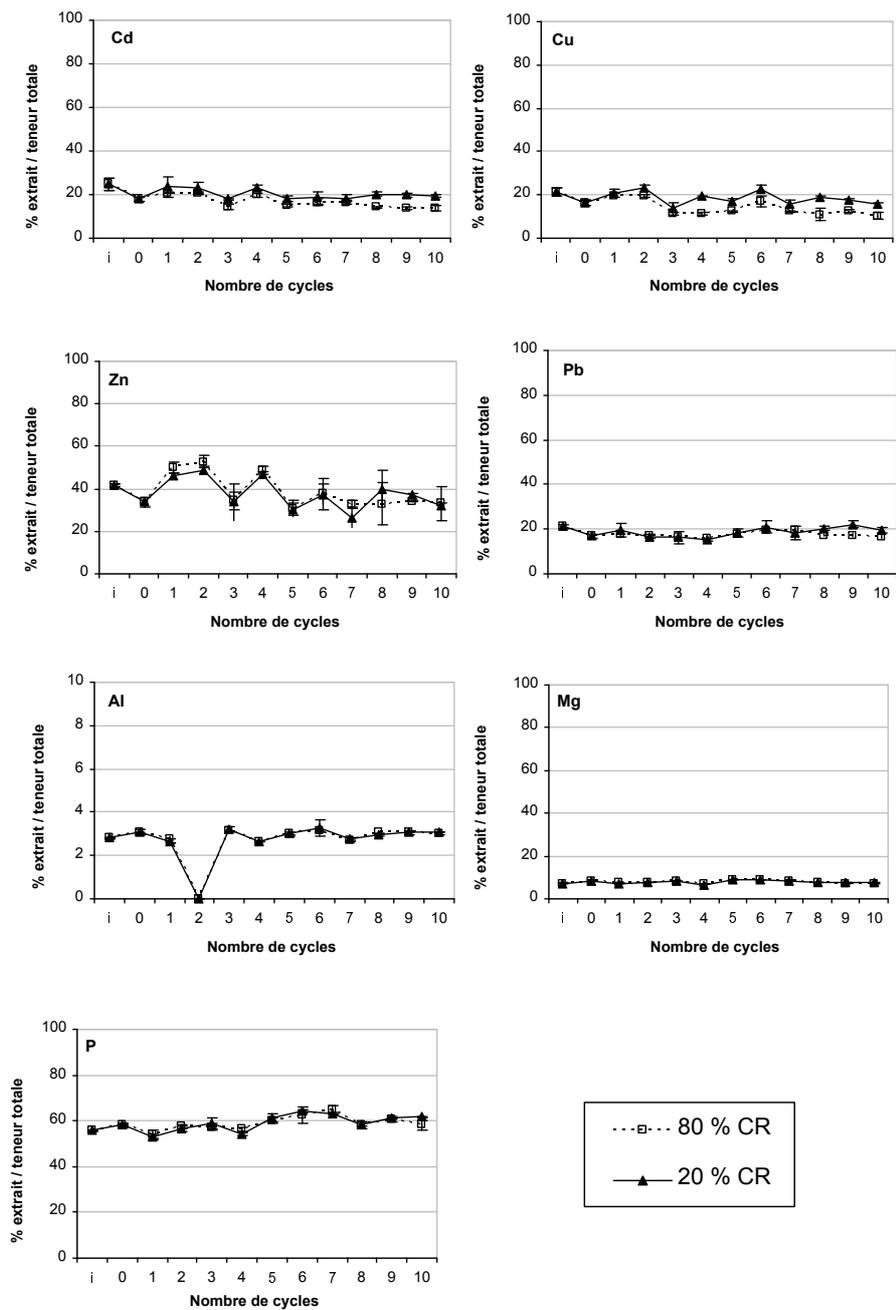


FIGURE 5.40 – Evolution des concentrations en Cd, Cu, Zn et Pb dans les extraits au CBD du sédiment de Courrières-les-Lens.

5.3.3.4 Discussion

Les changements induits par les protocoles de simulation de vieillissement sont moins marqués sur le sédiment mis en dépôt depuis plus de 10 ans que sur le sédiment frais. Une différenciation de comportement en fonction du protocole est toutefois constatée.

Pour les eaux de saturation et de lixiviation, les résultats obtenus vont dans le sens d'une activité microbiologique aérobie stimulée pour le protocole avec séchage à 80 % de la capacité de rétention (métabolisation quasi-totales des nitrates et des phosphates). Le maintien d'une teneur en eau plutôt élevée permettrait donc une meilleure activité microbiologique aérobie.

Cependant, les résultats obtenus sur les lixiviats ne permettent pas de confirmer ces hypothèses. En effet, bien que le P montre un comportement similaire à celui observé sur les eaux de saturation, les nitrates et les sulfates sont plus élevés dans les lixiviats des échantillons 80 % CR.

Le Cd et le Zn présentent tous deux une diminution de leur solubilité au cours de l'essai. Dans le sédiment de Courrières-les-Lens immédiatement après son prélèvement (échantillon « initial »), les proportions de ces éléments dans la fraction « échangeable » sont inférieures à celles du sédiment frais après 3 cycles d'humidification-séchage. Mais cette fraction augmente ensuite au cours des cycles d'humidification-séchage dans le sédiment mis à terre. Après 10 cycles, les proportions de Cd sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles obtenues après 3 cycles sur le sédiment frais. Les alternances de teneurs en eau ont donc mobilisé du Cd jusque là non échangeable. Dans l'hypothèse d'une association majoritaire de Cd avec les carbonates, cette augmentation peut être due à la dissolution de ces minéraux suite au déplacement d'équilibre (lixiviation des ions au cours de l'essai). Les résultats de l'analyse des eaux ne montrent pas d'acidification au cours de l'essai qui aurait pu également expliquer en partie cette dissolution de carbonates de Cd. Le comportement de ce dernier est donc particulier au cours de l'évolution de la matrice solide. Cet élément varie en effet fortement dans la fraction « matière organique ». L'affinité du Cd pour la matière organique a été soulignée lors du chapitre précédent portant sur l'influence des conditions de dépôt. Un transfert important de cet élément vers cette fraction, est induit suite à la mise à terre des sédiments : plus de 60 % du Cd total est présent dans cette fraction après 11 ans de dépôt alors que celle du sédiment frais n'en contient que quelques pourcents. Les résultats obtenus sur le sédiment frais ayant subi 3 cycles d'humidification-séchage, montrent que cette association entre le Cd et la matière organique intervient rapidement suite à la mise en dépôt d'un sédiment (Figure 5.41). Stephens et al. (2001) parviennent à une conclusion similaire en montrant la disparition des

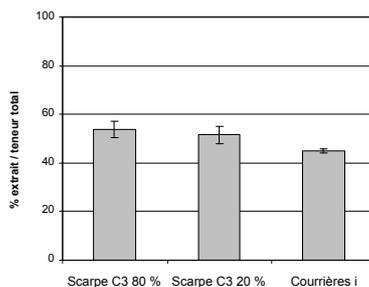


FIGURE 5.41 – Comparaison des pourcentages de Cd associés à la fraction « matière organique » dans le sédiment frais vieilli au laboratoire (3 cycles) et dans le sédiment initial de Courrières-les-Lens.

AVS (Acid Volatil Sulfide) suite à un simple séchage de leurs échantillons de sédiment issus de canaux anglais.

Initialement donc, lorsque le sédiment est dragué puis déposé à terre en conditions aérobies, ce transfert du Cd vers la fraction « matière organique » s'explique par la déstabilisation des sulfures amorphes de Cd. Cette interprétation est confortée par les résultats de Huguet (2009). Au cours de son travail de thèse, Huguet (2009) a conduit une expérience de végétalisation durant 6 mois sur des sédiments frais aux propriétés comparables à celles du sédiment étudié ici. Les sédiments ont été maintenus à 80 % de leur capacité de rétention par ajouts réguliers d'eau déionisée. A la fin de l'expérience, la spectrométrie EXAFS met en évidence une association du Cd avec une phase organique qui concerne plus de 70 % du Cd total. Dans le sédiment initial (sédiment frais) 100 % du Cd était associé à des sulfures.

Dans le sédiment de Courrières-les-Lens, mis en dépôt depuis plusieurs années, l'association Cd-matière organique varie de manière inattendue et drastique au cours de l'essai de simulation de vieillissement (Figure 5.43).

Cette évolution ne peut trouver d'explication du fait de la disparition d'une phase sulfurée, dans la mesure où les arguments exposés ci-dessus vont dans le sens d'une dissolution rapide et irréversible de ces phases dans les jours ou semaines qui suivent la mise en dépôt. Une telle variabilité dans le fractionnement du Cd pour ce compartiment « organique » est suggérée par Piou et al. (2009) en conditions de terrain. Les auteurs constatent en effet une variation cyclique des proportions de Cd dans la fraction « oxydable » en fonction des saisons. Les maximas sont atteints en hiver et les minimas en été. Les résultats obtenus ici soulignent la sensibilité de cette association aux conditions d'humidité. Dès le troisième cycle d'humidification-séchage, les pourcentages de Cd rencontrés dans cette fraction dans nos conditions d'expérience sont supérieurs dans les échantillons 80 % CR qui, au vu des conditions d'humidité imposées, sont plus proches des conditions de terrains rencontrées

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

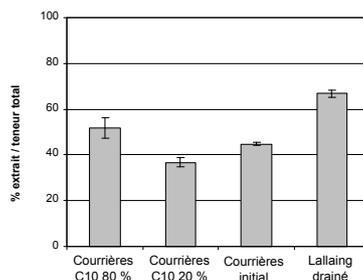


FIGURE 5.42 – Comparaison des pourcentages de Cd associés à la fraction « matière organique » dans le sédiment de Courrières-les-Lens à l'état initial et après 10 cycles d'humidification-séchage et dans le sédiment déposé sur le site expérimental de Lallaing en conditions drainante.

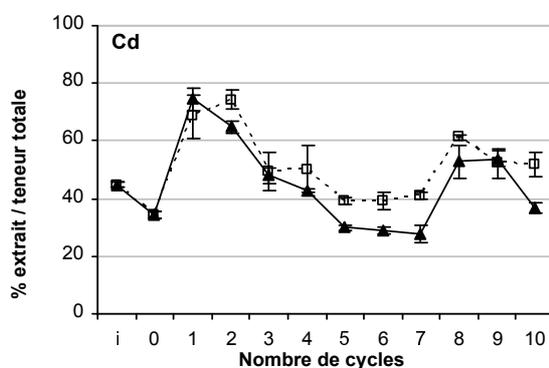


FIGURE 5.43 – Evolution des concentrations en Cd dans les extraits au pyrophosphate de sodium du sédiment de Courrières-les-Lens.

en hiver par rapport aux échantillons 20 % CR. Les résultats obtenus au cours des expériences de vieillissement soulignent la difficulté de déterminer la proportion de Cd dans cette fraction des sédiments. Les variations observées concernent jusqu'à 30 % de la teneur totale de Cd. En conséquence, une piste de recherche complémentaire pour mieux comprendre ce comportement serait de caractériser la dynamique du compartiment organique (minéralisation et humification) du sédiment au cours des cycles d'humectation-séchage. Une telle sensibilité de la spéciation aux conditions d'humidité, renforce également l'idée d'apporter une attention particulière aux conditions de terrain au moment du prélèvement des échantillons (saison de prélèvement, historique des précipitations, conditions d'aération...). Nos résultats montrent également qu'un tel vieillissement augmente la fraction échangeable de Cd et que cette augmentation est plus forte lorsque le sédiment est maintenu dans un état humide plus important. Mais dans tous les cas, la totalité du Cd présent dans le sédiment est extraite par une solution acide modérée (acétate d'ammonium à pH 5). Dans ces conditions, cet élément doit être considéré comme potentiellement très mobile dans les sédiments mis en dépôt.

Nos résultats expérimentaux ont montré un transfert du Cd, du Zn et du Pb vers des formes « acido soluble » lorsque le sédiment frais est placé en conditions aérobies. Cette fraction est rapidement prépondérante pour ces 3 éléments en particulier. Elle l'est toujours dans le sédiment ancien comme nous venons de le voir pour le Cd, mais également pour le Pb (40 % du Pb total est « acido-soluble » à la fin de l'expérience de vieillissement). Ce résultat, également mis en évidence par d'autres travaux (Stephens et al., 2001; Piou et al., 2009), pose la question de l'impact environnemental à long terme de ces matériaux, notamment une fois que la capacité tampon pH des carbonates, sera épuisée

Le Zn est rencontré en proportions nettement inférieures dans cette fraction « acido soluble » pour le sédiment mis en dépôt qui subit le vieillissement imposé (environ 42 % du Zn total) par rapport au sédiment frais après 3 cycles humectation-séchage (65 % environ).

Les pourcentages de cet élément sont également inférieurs dans la fraction « matière organique » dans le sédiment ancien (45 %) par rapport au sédiment frais ayant subi les cycles de vieillissement (65 %). Les quantités similaires extraites par ces 2 réactifs ont déjà été discutées ci-dessus et sont très probablement due à l'effet complexant comparable du pyrophosphate et de l'acétate, plutôt qu'à un effet pH. Le Zn, associé en fortes proportions à ces phases dans les premiers temps de dépôt (sédiment frais vieilli), est donc par la suite redistribué vers d'autres phases fixatrices (sédiment ancien vieilli). Un transfert du Zn vers la fraction « oxydes de fer » est peu probable car si les proportions rencontrées dans le sédiment mis en dépôt (sédiment frais vieilli), sont légèrement supérieures à celles rencontrées dans le sédiment frais vieilli (extraction CBD) elles n'expliquent pas à elles seules de telles différences. D'autres phases ont donc dû se former dans les sédiments, au cours de la décennie consécutive à leur mise en dépôt. Ces composés ne sont pas, ou peu, sensibles, à la complexation, à la réduction et à l'acidification ménagée.

La néoformation de phyllosilicates zincifères et de phosphates de zinc dans les sédiments de curage mis à terre pourraient correspondre aux phases recherchées. D'après Isaure (2001) et Panfili et al. (2005), de tels composés se forment rapidement dans des sédiments mis en dépôt. Ils ont été mis en évidence après 6 mois d'expérience sur des sédiments issus de canaux du nord de la France et en présence de plantes (Panfili et al., 2005), et après 2 ans de dépôt en conditions de terrain par Isaure (2001). La technique utilisée pour cette identification est de nouveau l'EXAFS. L'analyse en composante principale des spectres des échantillons fait effectivement intervenir des références Zn-Kerolite ($\text{Si}_4\text{Zn}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$), Zn-hydrocalcite ($\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)0.5\text{nH}_2\text{O}$) et Zn-phosphate (Hopeite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 : 4\text{H}_2\text{O}$, Scholzite $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, Spencerite $\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, Tarbuttite $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$) pour obtenir une simulation satisfaisante. Les deux premiers composés ont été regroupés sous une appellation commune de Zn-phyllosilicate en raison de la ressemblance des spectres et la difficulté de distinguer clairement ces composés dans des échantillons natu-

5.3 Résultats des essais de simulation du vieillissement

rels. D'après, Panfili et al. (2005), 15 % du Zn environ serait sous cette forme après 6 mois de dépôt en conditions contrôlées. En présence de plantes, cette proportion atteindrait 30 % tandis que se formerait également une association Zn-phosphate qui compterait environ pour 50 % du Zn total. Cette dernière n'apparaît pas sans plantes. Il est possible que les mécanismes induits par la plante contribuent à la minéralisation du phosphore organique et/ou à augmenter les phosphates dissous, favorisant ainsi la formation de composés phosphatés.

Le Cu, le Pb, le Cd et l'As qui n'étaient pas extraits par le CBD lors de la simulation du vieillissement sur le sédiment frais sont présents dans cette fraction dès le début de l'essai pour le sédiment mis en dépôt. Dans un premier temps, ces éléments sont donc transférés vers des sites de sorption indépendants des hydroxydes de fer. L'augmentation des teneurs extraites par le pyrophosphate dans le sédiments frais vieilli au laboratoire confirme cette interprétation et suggère une sorption préférentielle sur le compartiment organique du sédiment. Dans un second temps, ces associations se déstabilisent et une partie des éléments étudiés se fixe sur le compartiment « hydroxydes de fer ». Quantitativement, ce dernier n'a pas beaucoup évolué depuis la mise en dépôt du sédiment (+10 % environ). Qualitativement, il est probablement plus organisé en terme cristallographique bien que nous manquions d'argument pour juger de ce paramètre. Pour Zn, toutefois, le transfert vers cette fraction dans le cas du sédiment frais est rapide au cours du protocole de vieillissement.

Au final, les deux protocoles, qui se distinguent par la teneur en eau imposée aux échantillons, engendrent peu de différences d'évolution sur le sédiment frais. Tous deux donnent les résultats attendus : une évolution rapide de la spéciation des éléments minéraux étudiés. Sur le sédiment mis en dépôt depuis plusieurs années, la différenciation de comportement est plus marquée. Le protocole avec maintien à la capacité de rétention engendre une déstabilisation plus importante de la phase solide. Une augmentation plus importante de la mobilité de Cd, Zn, Fe et Mn (fraction « échangeable » et hydrosoluble) est effectivement constatée suite à ce protocole. Une telle réponse du sédiment en fonction du protocole s'approche des travaux réalisés par Du Laing et al. (2007) sur l'influence du régime hydrique sur la mobilité des métaux dans des sédiments anciens. Les auteurs ont appliqués différents régimes hydriques à des échantillons de sédiments en laboratoire dont un nommé R3 comprenant 2 jours de saturation et 8 jours de séchage et un nommé R4 comprenant 2 jours de saturation et 2 jours de séchage. Le suivi des concentrations en Cd, Cu et Zn dans les eaux interstitielles tout au long de l'essai met en évidence des fluctuations directement liées aux phases de saturation et de séchage. De plus, les concentrations mesurées dans les eaux interstitielles des échantillons subissant le protocole R4 sont supérieures à celles mesurées dans les eaux interstitielles du protocoles R3 (qui connaît une période de

séchage plus longue). La mobilité plus importante de ces éléments est alors liée à l'état d'humidité des échantillons tout comme dans nos échantillons.

Pour les fractions « acido-soluble », « oxydes de fer » et « matière organique », le protocole 20 % CR n'entraîne aucune modification notable par rapport au protocole 80 % CR. Par contre ce dernier entraîne :

- Une augmentation de Mn et Fe associés à la fraction « acido-soluble ».
- Une augmentation du Mn associé à la matière organique.
- Une diminution des quantités de Cd, Cu et As associés à la matière organique et aux oxydes de fer.

Les mécanismes susceptibles de modifier la spéciation des éléments minéraux liés au séchage ont été proposés au chapitre 3. Il portent sur :

- Une oxydation de minéraux particulièrement instables (sulfures amorphes, rouilles vertes, complexes organiques. . .)
- Une modification de la structure tridimensionnelle de la matière organique.
- Une organisation des hydroxydes amorphes.

Ces mécanismes ne sont pas considérés comme facilement réversibles. A l'inverse, donc, le retour et le maintien d'un taux d'humidité plus élevé pour des échantillons ayant connus ces périodes de séchage importantes, n'explique pas les évolutions constatées. Il peut être fait appel à des mécanismes finalement plus classiques de l'altération des sols : l'hydrolyse et l'acidolyse qui, bien que considérés comme lents, pourraient conduire à la déstabilisation des échantillons 80 % CR.

Chapitre **6**

Changement d'échelle

6.1	Protocole de la colonne	164
6.2	Résultats	166
6.3	Discussion	171

Les essais de simulation du vieillissement en laboratoire (chapitre 5) ont été réalisés sur des échantillons homogènes avec un temps de contact fixé. Ils ont permis d'approcher les aspects géochimiques du vieillissement de la matrice sédimentaire. Cependant, en conditions de terrain, les paramètres hydrodynamiques du dépôt de sédiments de curage tiennent une place importante. En effet, ils vont conditionner les écoulements et le transport des contaminants vers les matériaux sous-jacents. Ils vont également être à l'origine du temps de contact entre solution du sol et phase solide, paramètre majeur dans les processus géochimiques cinétiquement contrôlés.

En complément de l'approche sur les échantillons non structurés du chapitre précédent (que nous nommerons ici « batch » pour faciliter la lecture), une simulation du vieillissement sur une colonne de sédiments a été mise en place. Ce changement d'échelle va permettre de visualiser simultanément les aspects géochimiques mais également hydriques du transfert des contaminants inorganiques. In fine, les résultats obtenus sur la colonne seront utilisés pour alimenter un outil de modélisation de transfert réactif. Ces résultats ne sont pas présentés dans la thèse.

6.1 Protocole de la colonne

6.1.1 Mise en place de la colonne

La colonne a été réalisée dans un tube en PVC de 30 cm de diamètre et de 40 cm de hauteur. Elle est équipée à sa base d'un tuyau d'évacuation pour permettre la récupération des eaux de percolation en plaçant un sac sous vide à l'extrémité de ce tuyau. Le fond de la colonne est constitué d'une couche drainante (granulats HDPE) surmontée d'un géotextile afin d'éviter un départ de matière avec les eaux de drainage.

Les prélèvements de l'eau de la porosité ont été réalisés à l'aide de rhizons (racines artificielles). Ils sont constitués d'une tige poreuse de 10 cm qui vient s'insérer au sein du matériau. La tige est reliée à son extrémité à un bouchon étanche sur lequel viennent se visser des aiguilles hypodermiques. Les prélèvements sont réalisés en insérant les aiguilles hypodermiques dans des tubes en verre sous vide.

La colonne a également été équipée de capteurs permettant le suivi des paramètres hydrodynamiques qui ne sera pas présenté ici. Des mesures de succion ont été réalisées à l'aide de tensiomètres miniatures (UMS GmbH tensiomètres T5) qui présentent l'avantage d'être de petite taille, provoquant peu de perturbation du matériau. La tige insérée dans la colonne mesure 5 mm de diamètre et 10 cm de long. Elle est équipée à son extrémité d'une céramique poreuse d'une surface d'environ 1 cm².

La teneur en eau volumique du milieu a été déterminée à l'aide de sondes RTD (réflectométrie dans le domaine du temps) IMKO TRIME pico 32. Ces capteurs présentent également

6.1 Protocole de la colonne

l'avantage d'être relativement peu volumineux et sont adaptés pour des expériences de laboratoire. Les capteurs de succion et d'humidité sont reliés à une centrale d'acquisition Datataker DT500 permettant l'acquisition régulière des données.

Les différents équipements ont été placés à trois hauteurs sur la colonne : 2.5 cm, 15 cm et 30 cm du haut de la colonne. A chacun de ces niveaux ont été placés une sonde RTD, un tensiomètre et trois rhizons (Figure 6.1).

6.1.2 Prélèvement des sédiments et remplissage de la colonne

Les sédiments utilisés pour cette expérience proviennent du site de dépôt de Courrières-Lens (chapitre 2) et ont été prélevés au même endroit que ceux utilisés pour les essais en « batch ». Environ 100 kg de sédiments ont été prélevés à la pelle en ôtant les débris les plus volumineux sur site et emballés dans des sacs en plastique fermés hermétiquement. De retour au laboratoire, les sédiments ont été tamisés à 2 mm à l'état humide et homogénéisés. Dans l'attente de mettre en place la colonne, ils ont été conditionnés dans des fûts en chambre froide.

Le remplissage de la colonne a été réalisé par couches successives. Environ 4 kg de sédiments humides sont placés dans la colonne puis compactés manuellement (laché d'un poids) pour obtenir une densité apparente proche de celle du terrain. L'opération est répétée jusqu'au remplissage total de la colonne, de manière identique pour assurer une densité apparente constante sur toute la hauteur de la colonne. Les sondes RTD ont été placées au cours du remplissage, leur solidité leur permettant de résister au compactage. Les tensiomètres et les rhizons ont, par contre, été placés ultérieurement au remplissage en forant le matériau. Environ 25 kg équivalent sec de sédiments ont été placés dans la colonne.

6.1.3 Cycles appliqués, prélèvements et acquisitions de données

La colonne a été placée dans une salle thermostatée à 20°C. Les cycles d'humidification-séchage ont consisté en un arrosage toutes les trois semaines avec 2 L d'eau déionisée (L/S de 0.5). Au total 8 cycles d'humidification-séchage ont été réalisés. L'eau de percolation est récupérée 48 H après l'arrosage en bas de la colonne à l'aide de sacs sous vide, l'écoulement de l'eau étant terminé après ce délai. Le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la conductivité sont mesurés juste après le prélèvement de cette eau. Un sous-échantillon est filtré à 0.45 μm et acidifié à $\text{pH} < 2$ pour le dosage des métaux et des éléments majeurs par ICP-AES.

L'eau de porosité est récupérée trois jours après l'arrosage de la colonne. Compte tenu des faibles quantités d'eau récupérées dans chaque rhizon, les eaux récupérées dans les trois

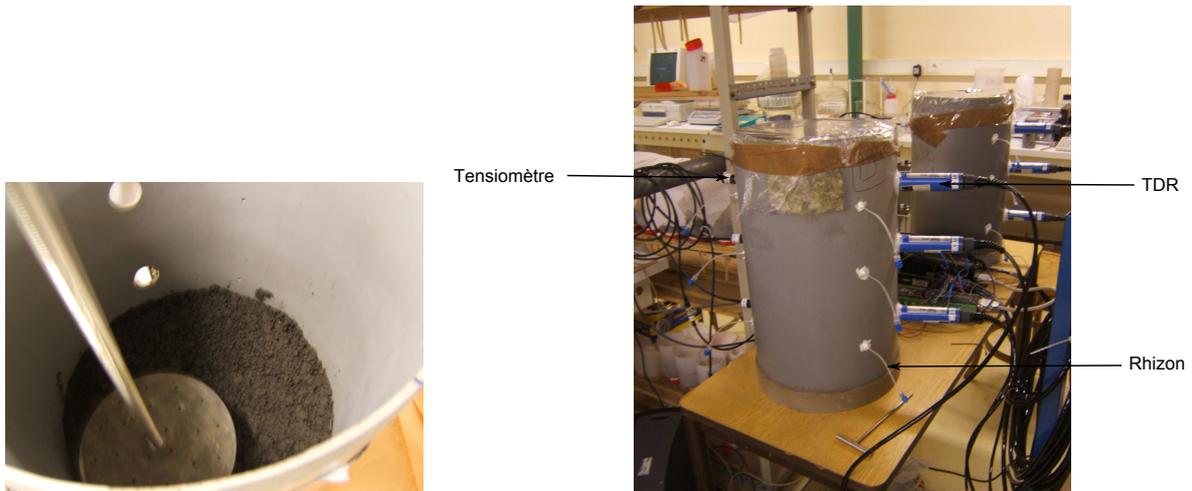


FIGURE 6.1 – Compactage du sédiment au cours du remplissage de la colonne et colonne équipée.

rhizons placés à la même hauteur sur la colonne sont réunies en un échantillon composite et acidifiées pour le dosage des métaux et des éléments majeurs.

Les données hydrodynamiques (succion et teneur en eau) ont été enregistrées toutes les 30 minutes. Ces données ne seront pas traitées dans le cadre de la thèse.

6.2 Résultats

L'évolution des paramètres physico-chimiques des eaux de percolation et des eaux de porosité est présentée sur la figure 6.2. Les résultats nommés rhizon haut, bas et milieu sont ceux obtenus sur les eaux de la porosité prélevées à 2.5, 15 et 30 cm du haut de la colonne respectivement à l'aide des racines artificielles. Les eaux de percolation sont celles récupérées en bas de la colonne dans les sacs sous vide.

Sur la durée de l'essai, le pH des eaux de percolation est proche de la neutralité et tend à diminuer. Il augmente légèrement entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle (7.22 à 7.25) puis diminue jusqu'au 6^{ème} cycle (6.88). Une légère augmentation est ensuite constatée lors des cycles 7 et 8 pour finalement atteindre 6.99.

Le pH relevé dans les eaux de la porosité est légèrement plus basique que celui des eaux de percolation et reste relativement stable sur la durée de l'essai. Au premier cycle, il est le plus élevé dans les eaux de porosité prélevées en haut de la colonne (7.42), intermédiaire dans les eaux du milieu de la colonne (7.32) et le plus bas pour les eaux de porosité en bas de la colonne (7.23).

La conductivité des eaux de percolation est initialement de $2\,500\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et reste relativement constante jusqu'au 6^{ème} cycle. Une diminution brutale est constatée lors du 6^{ème}

6.2 Résultats

cycle ($1\,700\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et la conductivité reste à cette valeur au 8^{ème} cycle.

Dans les eaux de porosité, la conductivité reste plutôt stable sur la durée de l'essai. Au premier cycle elle est d'environ $3\,500\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les trois niveaux de prélèvement. Elle augmente légèrement au cours de l'essai pour s'approcher de $4\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ au 8^{ème} cycle. Comme constaté pour le pH, les valeurs de conductivité obtenues sur les eaux de percolation sont inférieures à celles des eaux de porosité.

Les concentrations en Ca et Mg sont inférieures dans les eaux de percolation par rapport aux eaux de porosité (Figure 6.3). Le Ca est présent dans les eaux de percolation au premier cycle à hauteur de $500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sa concentration diminue progressivement au cours des cycles suivant pour atteindre $430\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ au 5^{ème} cycle. Au 6^{ème} et 7^{ème} cycles la diminution est plus marquée, la concentration en Ca atteint $200\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et reste constante à cette valeur au 8^{ème} cycle.

Le Mg présentent une évolution comparable à celle du Ca. Il diminue progressivement du premier au 6^{ème} cycle (de $31\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à $24\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) puis chute au 7^{ème} cycle à $16\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans les eaux de porosité, des pics des concentrations de Ca et Mg sont observés entre le 3^{ème} et le 5^{ème} cycle d'humidification-séchage. A ce moment de l'essai, une augmentation du potentiel d'oxydoréduction est également constatée. Cette oxydation est susceptible de provoquer une acidification des eaux de saturation. Les carbonates contenus dans la matrice sédimentaire pourraient venir contrer cette acidification. Nous pouvons, en effet constater que le pH est stable durant ces cycles, signe que l'oxydation n'a pas provoquer d'acidification du milieu.

Après les pics de concentrations, qui atteignent leur maximum au 5^{ème} cycle, les concentrations en Ca et Mg dans les eaux de porosité diminuent. Nous pouvons supposer la saturation de la solution vis-à-vis d'un carbonate de Ca-Mg et sa précipitation au vu des concentrations très élevées de ces éléments en solution au cycle précédent la brusque diminution.

Les chutes de concentrations en Ca et Mg constatées en fin d'essai dans les eaux de percolation rejoignent la diminution de la conductivité observée dans ces eaux durant les derniers cycles d'humidification-séchage. Le travail en conditions de non saturation sur des colonnes de sols ou de sédiments est reconnu comme propice à un retrait du matériau au niveau des parois ainsi qu'à la formation de fissures au sein du matériau (Lewis and Sjöstrom, 2010). Ces fissures sont alors le lieu d'écoulements préférentiels de l'eau lors de l'arrosage des colonnes. Les changements plus marqués que nous constatons en fin d'essai pour la conductivité et les concentrations en Ca et Mg pourraient être dus à de tels phénomènes. Un écoulement plus rapide des eaux d'arrosage de la colonne expliquerait en effet qu'elles soient moins chargées en fin d'essai du fait de temps de contact diminués.

Dans les eaux de porosité, nous pouvons également constater un comportement similaire

de ces deux éléments. Il sont tout deux relativement stables sur la durée de l'essai (700 à 750 mg.L⁻¹ pour le Ca, 40 à 45 mg.L⁻¹ pour Mg) excepté un pic de concentration constaté au 5^{ème} cycle.

L'évolution similaire de ces éléments autant dans les eaux de percolation que dans les eaux de la porosité est probablement due à la dissolution d'une phase commune. Les essais de perco-lixiviation réalisés par Lions (2004) sur le sédiment provenant du site de dépôt expérimental de Lallaing entraînent également un comportement similaire du Ca et de Mg. Cependant, l'auteur constate une forte diminution de ces éléments alors que lors des essais en colonne sur le sédiment de Courrières-Les-Lens, elles restent relativement stables. L'auteur constate par ailleurs un comportement similaire du Zn et de ces éléments, que nous ne retrouvons pas lors de nos essais.

Les concentrations de Zn et Cd dans les eaux de percolation, présentent, comme les concentrations de Ca et Mg et la conductivité, une diminution particulière au 7^{ème} cycle venant appuyer l'hypothèse d'un biais expérimental en fin d'expérience dû à des écoulements préférentiels.

Les concentrations en Zn sont stables du premier au 6^{ème} cycle à 0.52 mg.L⁻¹ ± 0.01 mg.L⁻¹ en moyenne mais atteignent 0.36 mg.L⁻¹ et 0.34 mg.L⁻¹ au 7^{ème} et 8^{ème} cycles. Les concentrations en Cd sont quant à elles comprises entre 0.12 mg.L⁻¹ et 0.13 mg.L⁻¹ du premier au 6^{ème} cycle et atteignent 0.08 mg.L⁻¹ au 7^{ème} cycle.

Alors que pour les éléments majeurs, les concentrations dans les eaux de percolation sont nettement inférieures à celles observées dans les eaux de porosité, ce n'est pas le cas pour le Fe, l'As, le Cd et le Zn. Pour le Zn, les concentrations dans les eaux de porosité du haut de la colonne sont comparables ou légèrement inférieures à celles des eaux de percolation à l'exception des 3 derniers cycles. Pour cet élément, un front de migration est visible via les concentrations mesurées dans les eaux de porosité. Les concentrations les plus faibles sont rencontrées en haut de la colonne et varient entre 0.4 et 0.62 mg.L⁻¹. En milieu de colonne elles passent de 0.58 à 0.76 mg.L⁻¹ entre le premier et le 6^{ème} cycle puis diminuent à 0.67 mg.L⁻¹ au 6^{ème} cycle. Les concentrations les plus élevées sont rencontrées en bas de la colonne, elles passent de 0.63 mg.L⁻¹ à 0.77 mg.L⁻¹ entre le premier et le 6^{ème} cycle et restent à peu près stables à cette valeur jusqu'à la fin de l'essai. Comme pour le Zn, les concentrations en Cd dans les eaux de percolation sont relativement proches de celles rencontrées dans les eaux de porosité du haut de la colonne. Les concentrations rencontrées dans les eaux de la porosité du milieu et du bas de la colonne sont légèrement supérieures à celles des eaux de percolation et sont relativement stables. Elles sont en moyenne de 0.19 ± 0.06 mg.L⁻¹ et 0.21 ± 0.01 mg.L⁻¹ respectivement.

Le Fe et l'As sont présents en faibles concentrations dans les eaux de percolation et de porosité. Au premier cycle, le Fe est présent à hauteur de 9 µg.L⁻¹. Un pic est observé dans

6.2 Résultats

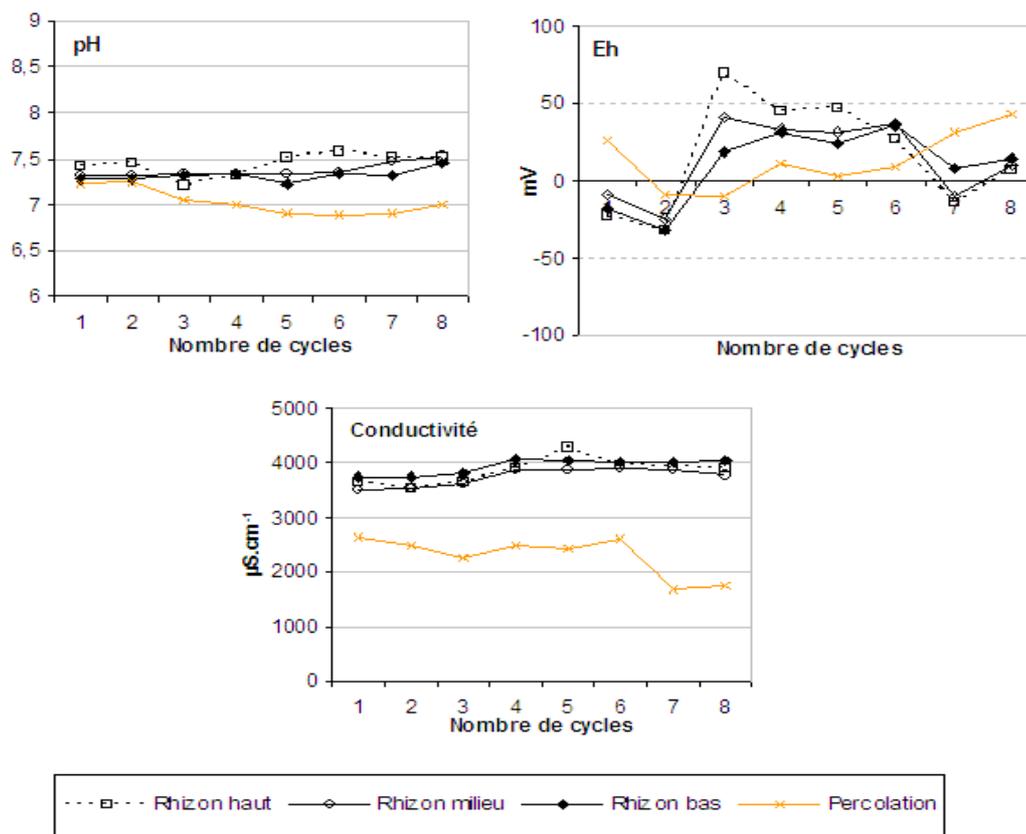


FIGURE 6.2 – Evolution du pH, de la conductivité et du Eh dans les eaux de percolation et les eaux de porosité de la colonne.

les eaux de percolation récupérées suite au second cycle ($36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) mais la concentration en Fe revient à $8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dès le 3^{ème} cycle. Elle reste ensuite relativement stable jusqu'à la fin de l'essai entre 11 et $15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations en Fe observées dans les eaux de porosité du bas de la colonne varient au cours de l'essai mais restent comprises entre 13 et $36 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations mesurées dans les eaux du milieu et du haut de la colonne sont quant à elles plus stables. Elles sont en moyenne de $14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $21 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement.

La concentration de l'As dans les eaux de percolation est comprise entre $19 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (dès le premier cycle) et $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sur la durée de l'essai. Dans les eaux de porosité du bas de la colonne, à part une diminution plus marquée de sa concentration au second cycle, elle est comprise entre $14 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans les eaux de porosité du milieu, elle varie entre $16 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Comme pour Cd et Zn, des variations ponctuelles sont observées dans les eaux du haut de porosité de la colonne pour lesquelles l'As est compris entre $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $22 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

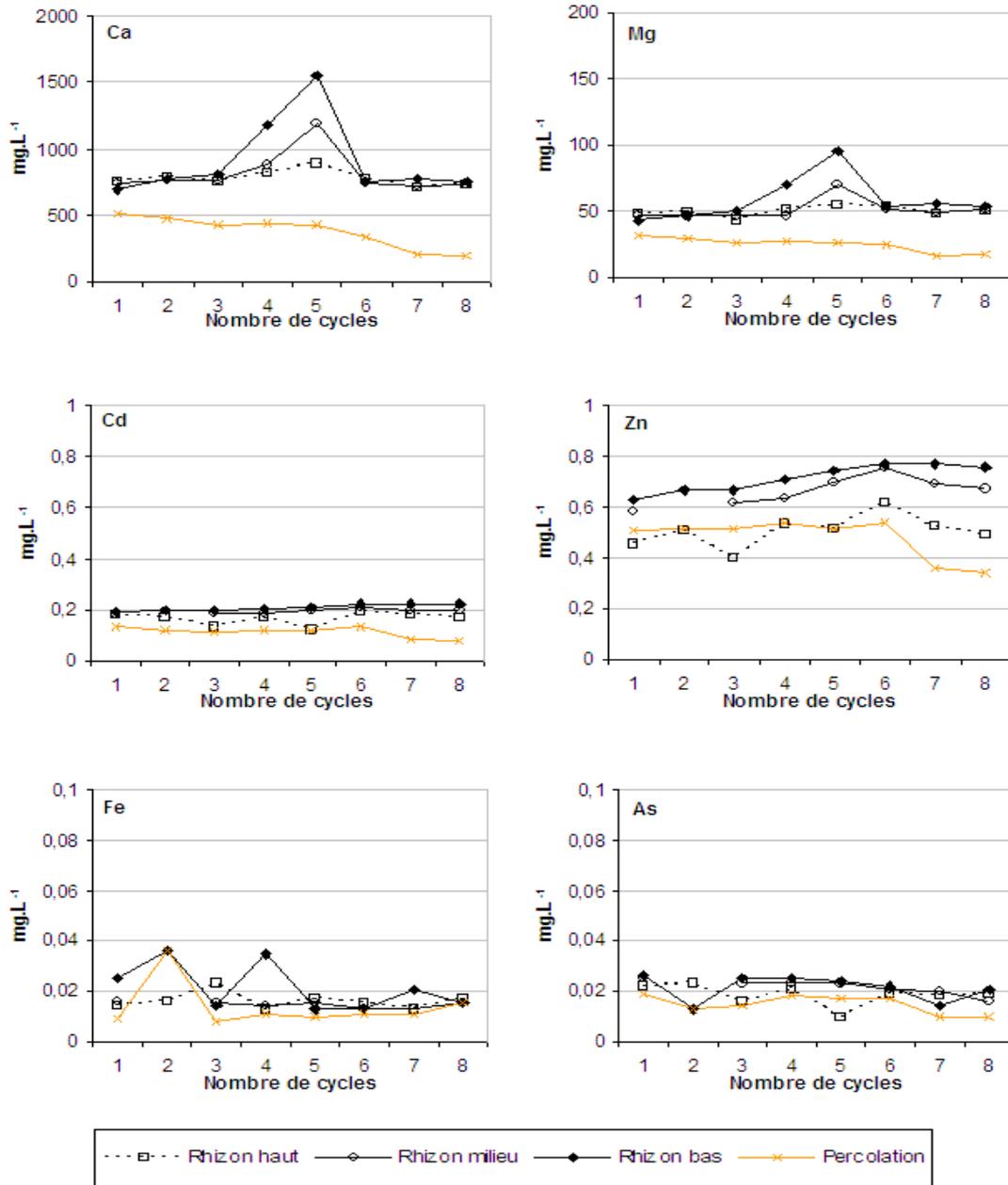


FIGURE 6.3 – Evolution des concentrations en Ca, Mg, Cd, Zn, Fe et As dans les eaux de percolation et les eaux de porosité de la colonne.

6.3 Discussion

	Colonne Porosité			Colonne Percolation	Batch	
	Haut	Milieu	Bas		Lixiviats	Eaux sat
Ca	709-895	722-1185	691-1549	202-510	ND	37.5-223
Mg	43-55	46-70	43-95	16-31	3.85-6.18	3.45-23.09
Cd	0.12-0.19	0.18-0.21	0.19-0.22	0.08-0.13	0.02-0.03	0.02-0.06
Zn	0.39-0.62	0.58-0.76	0.63-0.77	0.34-0.54	0.06-0.13	0.21-0.46
As	0.010-0.025	0.016-0.025	0.013-0.026	0.010-0.019	0.025-0.032	0.027-0.057
Fe	0.013-0.023	0.013-0.016	0.013-0.036	0.008-0.036	0.029-0.043	0.014-0.466

TABLE 6.1 – Concentrations minimales et maximales (mg.L^{-1}) obtenues sur les eaux de percolation et les eaux de la porosité de la colonne et sur les eaux de saturation et les lixiviats des essais sur échantillons non structurés. ND = Non Déterminé.

6.3 Discussion

La mise en place de la colonne avait pour objectif de comparer les résultats obtenus lors de la simulation du vieillissement en « batch » (chapitre 5) à des résultats obtenus en conditions plus proches de celles de terrain.

Nous pouvons constater que les résultats diffèrent en plusieurs points, tout d'abord en terme de concentrations d'éléments mis en solution. En effet, les concentrations en Ca, Mg, Cd et Zn sont nettement supérieures dans les eaux de la colonne que dans celles des « batch » (Tableau 6.1).

Ainsi pour le Ca, dans les eaux de saturation des « batch », les concentrations sont comprises entre 37.5 et 223 mg.L^{-1} alors qu'elles sont comprises entre 202 et 510 mg.L^{-1} pour les eaux de percolation de la colonne et entre 691 et 1 549 mg.L^{-1} pour les eaux de la porosité.

Pour le Cd, les maxims rencontrés dans les eaux de saturation et les lixiviats des essais en « batch » sont de 0.06 mg.L^{-1} et 0.03 mg.L^{-1} respectivement. Pour la colonne, ils sont de 0.08 mg.L^{-1} pour les eaux de percolation et 0.22 mg.L^{-1} pour les eaux de la porosité. Le fait que les concentrations en ces éléments soient supérieures dans les eaux de la colonne en comparaison à ce qui est observé sur les « batch » peut s'expliquer en partie par des rapports liquide/solide différents. Pour la colonne le L/S est de l'ordre de 0.5 alors que pour les « batch » il est de 1.25 pour les eaux de saturation et de 10 pour les lixiviats. De tels écarts sont susceptibles d'engendrer des différences significatives sur les résultats obtenus.

Quina et al. (2011) constatent une forte diminution des concentrations en Ca et Zn dans les eaux de percolation de colonnes de déchets d'incinérateurs avec l'augmentation du L/S. Les auteurs observent également des résultats similaires entre les eaux de percolation des colonnes et les lixivats de batch réalisés sur le même matériau pour les L/S comparables.

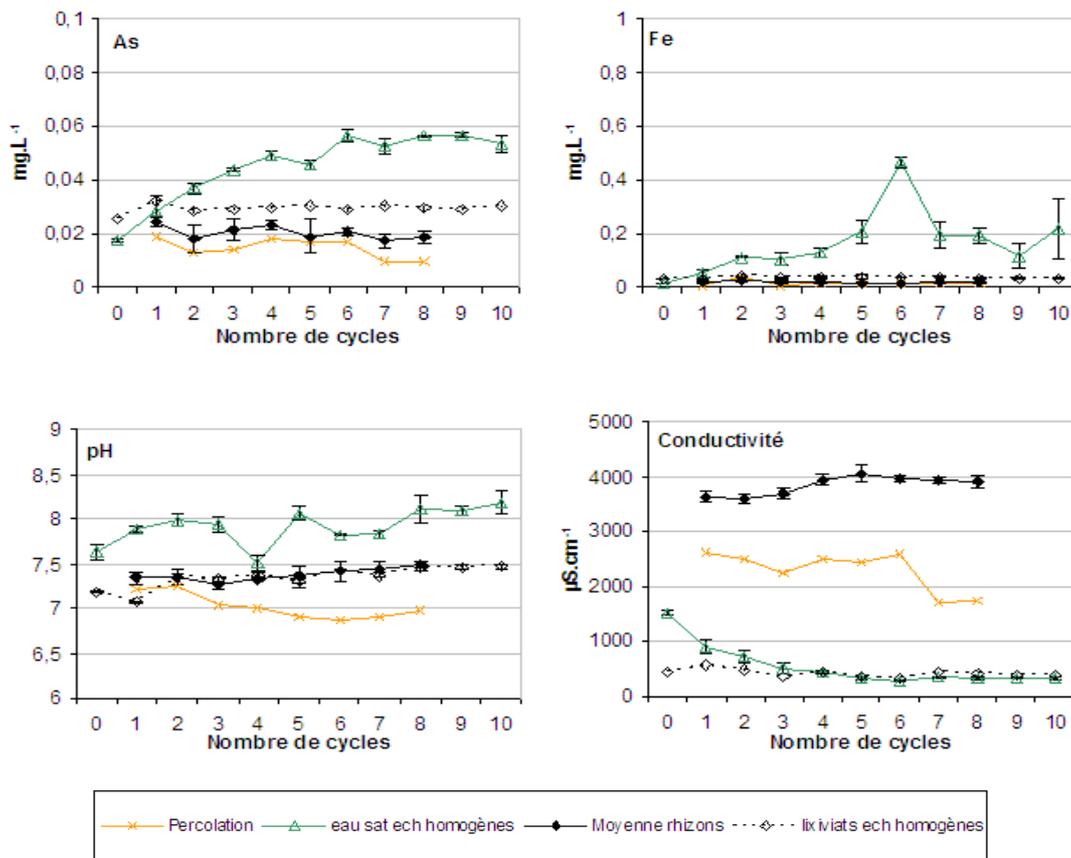


FIGURE 6.4 – Evolutions comparées des concentrations en As et Fe, du pH et de la conductivité dans les eaux des échantillons homogénéisés et celles de la colonne.

Dans les eaux de percolation de la colonne, les concentrations en Ca passent ainsi de 100 g.L⁻¹ à 10 g.L⁻¹ entre un L/S de 0.1 et de 10. Dans les lixiviats réalisés avec un L/S de 10, les concentrations en Ca sont de 10 g.L⁻¹ également.

Le rapport liquide sur solide n'est probablement pas le seul paramètre provoquant des résultats différents entre les essais en colonne et ceux en « batch ». En effet, si le Ca, le Mg, le Cd et le Zn sont présents en concentrations plus élevées dans les eaux de la colonne, les concentrations en As et Fe, par contre, sont plus élevées dans les eaux de saturation des « batch » (Tableau 6.1). Elles augmentent d'ailleurs dans ces eaux alors qu'elles sont relativement stables dans les eaux de la colonne et dans les lixiviats des « batch » (Figure 6.4).

Lors de l'exploitation des résultats obtenus sur les essais de simulation de vieillissement en « batch », l'hypothèse d'une mobilisation colloïdale avait été émise pour expliquer la mise en solution de Fe et As dans les eaux de saturation. Ce phénomène ne semble pas avoir lieu dans la colonne pour laquelle les concentrations en As et Fe restent relativement stables. La mobilisation de colloïdes dans les sols est favorisée par des pH élevés et des

6.3 Discussion

forces ioniques faibles (Seta and Karathanasis, 1996). Les pH plus élevés et les conductivités plus faibles dans les eaux de saturation des « batch » par rapport aux eaux de la colonne pourraient expliquer cette différence de comportement de l'As et du Fe. Un « arrachement » mécanique des particules colloïdales pourrait également avoir lieu lors de la saturation et de l'homogénéisation mécanique des échantillons homogènes. Par ailleurs, il peut également y avoir un phénomène de filtration des particules au sein de la colonne.

Les valeurs de conductivité observées dans les eaux de percolation de la colonne sont approximativement deux fois supérieures à celles mesurées dans les eaux de saturation des « batch » (Figure 6.4). Pour ces dernières, nous avons constaté que les valeurs de conductivité étant majoritairement due aux sulfates présents en solution suite à la dissolution de gypse. Les sulfates en solution n'ont pas été dosés sur les eaux de percolation de la colonne. Cependant, les concentrations de Ca dans ces dernières sont deux fois supérieures à celles rencontrées dans les eaux de saturation des « batch ». Si le calcium présents en solution dans les eaux de percolation provient de la dissolution de gypse, cela pourrait en partie expliquer les fortes valeurs de conductivité mesurées.

Il est également intéressant de souligner le fait que dans la colonne, les eaux de percolation sont moins chargées en métaux, métalloïdes et majeurs que les eaux de porosité alors que pour les « batch » se sont les eaux de saturation qui sont les plus chargées en comparaison aux lixiviats. L'homogénéisation appliquée aux « batch » lors de leur saturation permettrait donc un départ facilité des contaminants vers les eaux de drainage en comparaison à un écoulement dans un échantillon structuré.

Conclusions Générales

Discussion générale

Dans le Nord de la France et en Wallonie, les gestionnaires des voies d'eau doivent faire face à deux problématiques au regard des sédiments de curage : un passif de sites de dépôts anciens, potentiellement contaminés, et des volumes conséquents de sédiments contaminés à curer.

Les dépôts de sédiments de curage anciens ont, le plus souvent, été mis en place à l'air libre sans confinement. Ces dépôts peuvent se trouver dans des zones sensibles (nappes superficielles, habitats, zones agricoles. . .), aussi, les gestionnaires des voies navigables ont entamé un état des lieux de ces sites en appliquant une caractérisation systématique des milieux sol, eau et végétation. L'objectif est alors de vérifier si l'état du site est compatible avec son usage actuel afin de mettre en place les actions de gestion nécessaires. Cet état des lieux est une source précieuse de données mais les outils utilisés ne sont pas prédictifs. La mise en place de nouveaux dépôts tient compte de leur impact environnemental. Pour cela, la sensibilité du site où seront déposés les sédiments est étudiée d'un point de vue environnemental (contexte géologique, hydrologique. . .). Les aménagements réalisés seront fonction des caractéristiques du terrain d'accueil mais aussi de celles du sédiment. Or, entre sa sortie d'eau et plusieurs années de dépôt, le sédiment va évoluer.

Face à ces problématiques, les gestionnaires des voies d'eau ont besoin d'outils adaptés leur permettant de mettre au point une gestion efficace, qui passe par une connaissance du devenir des contaminants présents dans la matrice sédimentaire.

L'objectif de la thèse était d'approcher les paramètres régissant la mobilité des métaux dans un dépôt de sédiments de curage, après plusieurs années de dépôts. Ceci afin de participer à l'acquisition de données permettant la compréhension du devenir d'un dépôt

de sédiments de curage contaminés sur le long terme pour une meilleure caractérisation.

Ce travail de thèse s'est articulé autour des questions suivantes : *Quelle méthodologie de préparation des échantillons adopter lors d'une étude du vieillissement de la matrice sédimentaire ? Quel est, sur le long terme, l'impact des conditions d'humidité d'un dépôt de sédiments de curage sur l'évolution de la spéciation des métaux ? Comment simuler au laboratoire le vieillissement d'un sédiment mis en dépôt ? Quels sont les paramètres responsables de la mobilisation ou de la stabilisation des métaux, qui interviennent lors du vieillissement d'un dépôt de sédiments de curage ? Quels sont les effets d'échelle lorsque l'on tente de visualiser l'évolution d'une matrice sédimentaire au laboratoire ?*

Les variations de spéciation des métaux au cours du vieillissement de sédiments de curage mis en dépôt peuvent être des phénomènes de faible amplitude. Or, la préparation des échantillons est susceptible d'entraîner des modifications de spéciation pouvant empêcher la mise en évidence de ces phénomènes. Nous avons cherché à identifier les bonnes pratiques à adopter afin de limiter l'impact de la préparation des échantillons sur la spéciation des métaux et métalloïdes. Pour ce faire, nous avons testé sur un sédiment mis en dépôt depuis 13 ans, bien caractérisé, et sur son homologue frais (fond de cours d'eau), différentes méthodes de séchage : à l'air, sous atmosphère d'azote et par lyophilisation. Suite à ces différents séchages, la répartition des métaux et métalloïdes a été déterminée à l'aide d'extractions chimiques sélectives. Les résultats obtenus ont été comparés à la spéciation déterminée sur des échantillons non séchés. Les résultats obtenus suite à un séchage sous flux d'azote n'ont pas été traités au vu des difficultés techniques rencontrées avec cette méthode (difficultés à maintenir l'anoxie). Les deux autres méthodes testées ont provoqué une modification de la répartition des métaux et métalloïdes, entraînant une augmentation des quantités de métaux associés à la phase « oxydes de fer » et une diminution de ceux associés à la phase « matière organique », que l'échantillon soit fraîchement curé ou qu'il ait vieilli en dépôt. Ces résultats témoignent de la forte sensibilité des phases porteuses de métaux à une oxydation. Lorsque l'on cherche à identifier la distribution de Zn, Cd, Cu ou As dans une matrice sédimentaire il s'avère donc préférable de ne pas sécher les échantillons de sédiments avant analyse afin d'éviter ce biais expérimental.

Lors du projet de mise en dépôt d'un sédiment de curage, la question de la modalité de dépôt se pose : dépôt sous eau ? dépôt confiné ? dépôt drainant ? Nous avons de ce fait travaillé sur l'influence des conditions de dépôt sur l'évolution de la distribution des métaux sur le long terme. Il a été possible de travailler sur l'influence des conditions de dépôt (humides ou drainantes) à l'échelle du terrain car nous disposions d'un site de dépôt expérimental où le même sédiment a été mis en dépôt en conditions drainantes et en conditions d'hydromorphie il y a 13 ans. Ce dépôt a fait l'objet d'un suivi durant deux

ans après sa mise en place. Ce suivi a concerné la qualité des eaux de drainage au cours du temps ainsi qu'une étude poussée de la spéciation du Zn en phase solide. En plus de cette étude, il a fait l'objet de différentes investigations depuis 13 ans qui constituent une base de données précieuse pour la mise en place de nos protocoles expérimentaux mais aussi pour l'exploitation de nos résultats. Nous avons réalisé des extractions chimiques sélectives visant à mettre en solution les éléments associés aux fractions « échangeable », « oxydes de fer » et « matière organique » sur ces deux dépôts ainsi que sur le même sédiment prélevé en fond de cours d'eau. Les réactifs utilisés pour ces extractions ont été choisis en fonction de leur sélectivité. Une attention particulière a été portée à l'extraction de la fraction « matière organique ». Cette dernière est en effet, dans la majorité des schémas d'extractions, extraite simultanément aux sulfures à l'aide de réactifs oxydants (Ure, 1996; Filgueiras et al., 2002; Gleyzes et al., 2002; Baeyens et al., 2003; D'Amore et al., 2005). Les sulfures sont une phase de fixation majoritaire dans les sédiments frais que nous ne voulions pas mettre en solution, nous avons donc réalisé les extractions à l'aide de pyrophosphate de sodium. En effet, si ce réactif est susceptible de mettre en solution une partie des oxyhydroxydes de fer, par contre, il n'attaque pas les sulfures bien cristallisés (Pickering, 1986; Claff et al., 2010a). Les résultats obtenus nous ont permis de visualiser à un instant t l'impact des conditions d'humidité du dépôt sur le devenir de la contamination. Le compartiment organique joue un rôle prépondérant vis-à-vis de Cu et Cd. Ces éléments sont présents en faible proportion dans ce compartiment pour le sédiment frais et le sédiment déposé en condition d'hydromorphie alors que dans le sédiment drainé, ils sont associés majoritairement à la matière organique. L'évolution de la fraction matière organique au cours du vieillissement du dépôt est donc dépendante du mode de dépôt. Pour l'As et le Zn, ce sont les oxyhydroxydes de fer qui sont la phase majoritaire de fixation. Contrairement au Cd et Cu associés à la matière organique, les conditions de dépôt entraînent des différences moins drastiques pour ces éléments, le compartiment « oxydes de fer » semble évoluer de manière similaire quelque soit le mode de dépôt. Le maintien de conditions hydromorphes, en limitant la maturation de la matière organique, a donc un impact sur la spéciation du Cu et du Cd en particulier.

La partie centrale de la thèse a été de tenter de modéliser les évolutions observées en conditions de terrain et de quantifier les phénomènes rapportés dans la littérature. Pour cela, nous avons mis en place des protocoles de simulation du vieillissement au laboratoire. Ils ont consisté à appliquer des cycles d'humidification-séchage à des échantillons de sédiments. Afin de tenir compte des conditions de dépôt (humides ou drainantes) deux protocoles ont été testés en parallèle. Pour le premier, les cycles étaient : saturation, drainage puis séchage jusqu'à 20 % de la capacité de rétention du matériau, pour le second : saturation, drainage et maintien à 80 % de la capacité de rétention du matériau. Les

deux protocoles ont, dans un premier temps, été testés sur un sédiment frais (fond de cours d'eau) pour juger leur efficacité à simuler les premiers temps de dépôt et le vieillissement du sédiment. Nous avons observé une oxydation et une acidification du sédiment. L'oxydation des sulfures a provoqué la solubilisation de Zn et de Cd en particulier, dans des concentrations comparables à celles observées in situ. La rapidité d'association de certains éléments avec de nouvelles phases a également été soulignée. Ainsi après 3 cycles d'humidification-séchage les pourcentages de Cd, Zn et Cu liés à la « matière organique » sont comparables à ceux observés après 11 ans de dépôt en conditions de terrain. Un transfert rapide du Zn vers le compartiment « oxyhydroxydes de fer » a également eu lieu en réponse aux protocoles appliqués. Le Cd et le Zn présentent un transfert rapide en proportions importantes vers le compartiment « acido-soluble » lors de l'oxydation du sédiment frais. Cela souligne le danger potentiel d'une acidification de la matrice sédimentaire. Si un dépôt de sédiments voit son pouvoir tampon diminuer, du fait de l'épuisement des carbonates par exemple, les quantités de Zn et Cd mobilisables suite à des diminutions de pH seraient alors très importantes. Si des modifications majeures ont été observées lors de la succession des cycles, les conditions d'humidité inhérentes aux phases de séchage des deux protocoles n'ont par contre pas entraîné de différences de comportement du sédiment. Ce résultat indique que les conditions de dépôt de la matrice sédimentaire, à ce stade de son évolution, sont secondaires.

Les protocoles de simulation du vieillissement ont ensuite été appliqués à un sédiment mis en dépôt depuis plus de 10 ans. Certaines associations qui ont été identifiées lors de la simulation du vieillissement sur le sédiment frais se retrouvent dans des proportions comparables dans le sédiment mis en dépôt et restent stables au cours de l'expérience. C'est le cas du Zn, du Cu et du Pb dans la fraction « matière organique ». Ces associations se formeraient donc rapidement lors de la mise en dépôt et perdureraient au cours du vieillissement. Si l'association du Cd et de l'As avec la matière organique est également rapide suite à la mise en dépôt, elle est par contre instable au cours du vieillissement. En particulier pour le Cd qui voit sa proportion dans ce compartiment du sédiment ancien varier entre 25 % et 80 % tout au long de l'expérience. Contrairement à celles rencontrées pour la matière organique, les associations avec les oxyhydroxydes interviennent plus tardivement suite à la mise en dépôt. Seul le Zn a été quantifié dans ce compartiment lors de la simulation du vieillissement sur le sédiment frais. Dans le sédiment ancien, le Cd, le Cu, le Pb et l'As sont présents dans cette fraction dans des proportions stables au cours du temps. Le protocole mis en place n'a donc pas permis de provoquer le départ de ces éléments vers le compartiment oxyhydroxydes de fer dans le sédiment frais alors que dans le sédiment mis en dépôt, il joue un rôle majeur dans leur fixation. Contrairement aux autres éléments, les proportions de Zn sont variables dans cette fraction, signe que

l'association Zn-oxyhydroxydes est susceptible d'être déstabilisée au cours du temps. Les proportions de métaux associés à la fraction « acido-soluble » sont rapidement prépondérantes suite à la mise en dépôt et le restent avec le vieillissement de la matrice. On y trouve en particulier la totalité du Cd présent dans le sédiment ancien. La fraction acido-soluble peut être assimilée au danger potentiel que représente la matrice sédimentaire en tant que source de contamination si une acidification du milieu a lieu. Si le pH de la matrice sédimentaire devient inférieur à 5, ce serait alors 100 mg de Cd qui risqueraient d'être libérés par kg de sédiment. La caractérisation de la phase solide permet donc de mettre en évidence les associations qui peuvent exister dans la matrice sédimentaire, d'approcher leur cinétique de formation mais aussi de juger de leur stabilité dans le temps. Le suivi de la phase liquide permet par ailleurs de visualiser directement les transferts de contaminants depuis le terme source qu'est la matrice sédimentaire pendant le temps de dépôt. Les eaux de lixiviation sont très chargées en Cd, Zn et Cu et, bien que les concentrations rencontrées soient nettement inférieures à celles observées au cours des premiers temps de dépôt, ces éléments continuent d'être mobilisés après 10 ans de mise à terre du sédiment. L'As est le seul élément à ne pas être retrouvé dans l'eau de lixiviation du sédiment frais alors qu'il est présent dans les eaux de lixiviation du sédiment ancien. Les différents taux d'humidité atteints durant les phases de séchages ont entraîné des différences en terme d'évolution de la matrice sédimentaire. Dans la phase liquide, les concentrations en Cd, Cu et Zn deviennent rapidement supérieures suite au protocole 80 % CR en comparaison au protocole 20 % CR. Au niveau de la phase solide, ces éléments se retrouvent en plus grande quantité en position échangeable pour le protocole 80 % CR. Le régime hydrique des dépôts de sédiments de curage est donc un paramètre dont il faut tenir compte pour évaluer le devenir d'un sédiment mis en dépôt sur le long terme.

La réalisation de ces essais nous a permis d'obtenir des informations sur le devenir des métaux après la mise en dépôt d'un sédiment de curage. Si l'on reprend pour modèle le schéma des scénarios présenté dans l'introduction de la thèse, plusieurs éléments de réponse peuvent être apportés sur le potentiel de mobilisation des métaux : les concentrations maximales atteintes lors de la phase d'oxydation, l'amplitude de variations au cours du vieillissement du dépôt ainsi que des indications en terme de temps de dépôt nécessaire pour observer les variations de ce potentiel. Par exemple, concernant le potentiel de mobilisation de Zn et Cd, les protocoles appliqués permettent de déterminer les concentrations maximales rencontrées dans les eaux de drainage (Figure 7.1) durant la première phase d'évolution de la matrice sédimentaire (environ 5 et 0.1 mg.L⁻¹ pour Zn et Cd respectivement). Les concentrations de ces éléments dans les eaux de drainage diminuent ensuite au cours du temps de dépôt. Au vu des résultats obtenus sur la phase solide, nous pouvons émettre l'hypothèse que cette diminution du potentiel de mobilisation est due

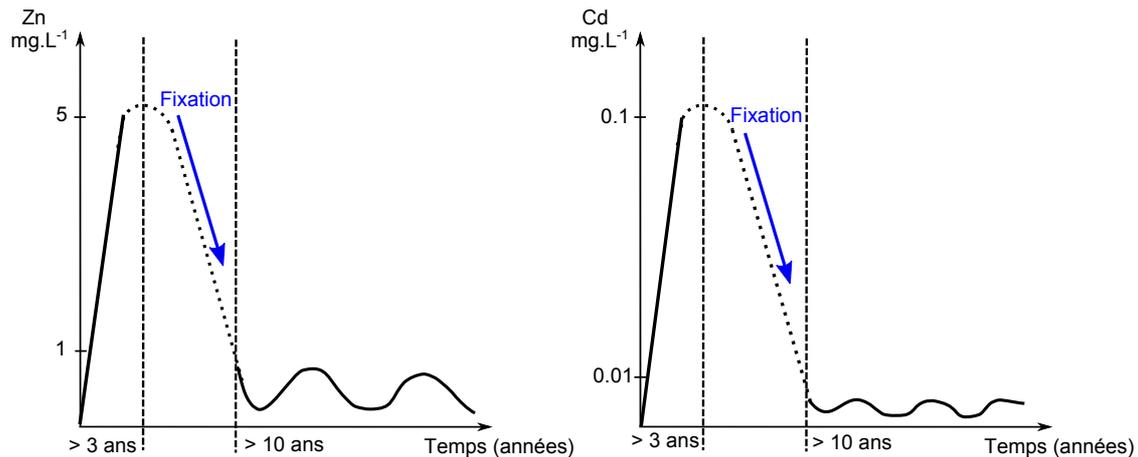


FIGURE 7.1 – Evolution du Zn et du Cd dans les eaux du drainage obtenus à l'aide des protocoles de simulation du vieillissement (Teneurs en Zn et Cd du sédiment concerné de l'ordre de 6 000 et 150 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivement)

à un transfert de ces éléments vers les compartiments matière organique, oxyhydroxydes de fer et acido-soluble. Leur potentiel de mobilisation, illustré par l'évolution des teneurs hydrosolubles des éléments, varie ensuite légèrement autour de concentrations plus faibles (entre 1 et 0.2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le Zn et 0.01 et 0.001 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le Cd) avec le vieillissement du dépôt. La comparaison des résultats obtenus au cours des expériences que nous avons menées au laboratoire sur le vieillissement accéléré avec des données de terrain obtenues lors de travaux de thèses précédents, a mené au constat qu'un cycle d'humidification réalisé au laboratoire permettait d'obtenir des résultats équivalents à ceux d'une année de dépôt. Cette estimation permet d'obtenir des ordres de grandeur quant aux durées des deux phases d'évolution du sédiment de curage mis en dépôt. Ainsi, la première phase de forte mobilisation durerait environ trois ans pour le Zn et le Cd. Cela correspondrait au temps nécessaire pour faire disparaître les phases les plus instables du sédiment mis en dépôt. Après cette période, la stabilisation se poursuit et les résultats obtenus montrent qu'au-delà de 10 ans de mise en dépôt, et bien que le potentiel de mobilisation des éléments aie diminué, les quantités hydrosolubles du Zn et du Cd présentent des variations de faible amplitude à des concentrations nettement inférieures à leur maximas de mobilisation. Ce modèle de fonctionnement est schématisé figure 7.1.

La simulation de vieillissement a été réalisée sur des échantillons homogènes non structurés. Or les paramètres hydrodynamiques existants au sein d'un dépôt sédimentaire sur le terrain conditionnent les écoulements et le transport des contaminants à travers le dépôt. La dernière partie de ce travail a été de prendre en compte des paramètres hydrodynamiques sur le vieillissement de la matrice sédimentaire en conditions de laboratoire. Pour cela, une colonne de sédiments reconstituée a été mise en place et a subi des cycles

d'humidification-séchage. Au cours de la thèse, seule la phase liquide a été caractérisée. Cette approche n'a pas mis en évidence des différences nettes concernant les mécanismes de mise en solution des métaux. Le Cd et le Zn sont mis en solution en concentrations nettement supérieures lors de l'application de la simulation de vieillissement sur la colonne en comparaison aux observations faites sur les échantillons non structurés. L'As et le Fer, par contre, sont mobilisés en plus faibles quantités que dans les échantillons non structurés. Ces différences ont été attribuées à des causes méthodologiques : les ratios liquide / solide différents provoquent des effets de dilution et les cycles d'humidification-séchage appliqués à la colonne entraînent la formation de fissures responsables d'écoulements préférentiels. Le travail sur échantillons structurés a également permis de mettre en évidence des phénomènes de transferts verticaux des métaux au sein de la colonne de sédiments. Les profils bas de la colonne sont les plus concentrés en métaux hydrosolubles alors que les profils hauts présentent les concentrations les plus faibles. En conditions de terrain, une investigation des profils de surface des dépôts sédimentaires peut donc entraîner une sous-évaluation des concentrations de métaux en solution.

Conclusions

Au vu de ces résultats, quels éléments de réponse apporter à la problématique de la caractérisation des dépôts de sédiments de curage ? Faut-il tenir compte de leur vieillissement dans l'analyse des risques générés par un site de dépôt ?

La caractérisation des matrices sédimentaire passe généralement par la détermination des teneurs totales en métaux et parfois de leur potentiel de mobilisation à un instant t via des tests de lixiviation. Or, ce type d'approche ne tient pas compte de la spéciation des métaux, et a fortiori de son évolution au cours du temps, qui conditionne leur mobilité. La mise en place d'essais de vieillissement au laboratoire accompagnés d'une caractérisation des phases solides et liquides au cours du temps permet par contre d'accéder en partie à ces informations. Certains mécanismes d'immobilisation des métaux interviennent rapidement suite à la mise en dépôt et créent des associations qui perdurent dans le temps. La quantification des métaux concernés permettrait d'affiner la détermination de l'impact potentiel de la matrice sédimentaire au cours du temps. Des mesures de confinement, par exemple, pourraient alors être évitées, s'il s'avère que la matrice sédimentaire présente un niveau de contamination mobilisable faible.

D'un point de vue méthodologique, les essais mis en place ont permis d'accéder rapidement, en travaillant sur un sédiment frais, à certains mécanismes également identifiés dans un sédiment ancien. Cette approche est un outil de simulation de la mise en dépôt rela-

tivement efficace. Cependant, la totalité des mécanismes de fixation intervenants dans le sédiment ancien n'ont pas été provoqués au laboratoire sur le sédiment frais. Le nombre de cycles d'humidification séchage appliqués à cette matrice a probablement été insuffisant pour explorer de manière exhaustive l'ensemble des transformations.

Nous avons constaté, que le compartiment matière organique était particulièrement instable au cours du vieillissement de la matrice sédimentaire. Cette phase joue un rôle prépondérant dans la fixation de plusieurs métaux et est cependant rarement extraite lors de l'application d'extractions chimiques sélectives. Des méthodes physiques, telle que la spectroscopie infrarouge, constitue une approche intéressante pour déterminer les liaisons existantes entre les métaux et les substances humiques. L'application de telles techniques pour caractériser l'évolution de la matière organique active en terme de fixation des métaux au cours du vieillissement d'un dépôt de sédiment de curage mériterait d'être renforcée.

Nous avons constaté les limites méthodologiques du protocole à 80 % de la capacité de rétention du matériau pour lequel l'homogénéité des teneurs en eau inter échantillons est difficile à atteindre après les phases de saturation. Ceci est lié au dispositif expérimental qui ne permettait pas des drainages homogènes entre les échantillons et qui mériterait de ce fait d'être amélioré.

L'application de tels essais en routine reste à l'heure actuelle difficilement envisageable. La caractérisation exhaustive des phases solides et liquides de la matrice sédimentaire demande un investissement en temps considérable. Cette investigation de l'évolution du matériau pourrait être allégée. La caractérisation pourrait par exemple ne pas être réalisée systématiquement après chaque cycle appliqué ou le nombre de paramètres acquis pourrait être diminué.

D'autre part, les mécanismes de fixation des métaux identifiés en conditions de laboratoire, l'ont été sans tenir compte des effets de structures. Ces derniers ont été approchés au cours du changement d'échelle au laboratoire. En conditions de terrain, les paramètres hydrodynamiques sont susceptibles d'engendrer des comportements qui ne pourront être identifiés au laboratoire à l'aide d'essais simples sur des échantillons non structurés. Le changement d'échelle est un aspect important de la problématique qu'il serait intéressant d'étudier de manière plus approfondie. La colonne de sédiments qui a été mise en place au cours de la thèse fait d'ailleurs l'objet d'acquisition de données supplémentaires. Un suivi simultané de l'évolution de la géochimie et des paramètres hydrodynamiques est actuellement réalisé au cours des cycles d'humidification-séchage afin d'alimenter *in fine* un outil de modélisation couplé chimie-transfert. L'étude sur des colonnes de sédiments présente un intérêt certain dans la prise en compte des effet de structure sur le transfert de contaminants, cependant, les essais sur échantillons homogènes sont plus simples à

mettre en place, permettent un meilleur contrôle des paramètres à faire varier et sont reproductibles. Ils restent donc très pertinents pour anticiper une évolution néfaste.

Bibliographie

- Alary, C. and Demougeot-Renard, H. (2009). Factorial kriging analysis as a tool for explaining the complex spatial distribution of metals in sediments. *Environmental Science & Technology*, 44(2) :593–599.
- Alary, C. and Lemièrre, B. (2010). Caractérisation des sédiments : un état des lieux. In *Colloque Gestion Durable des Sédiments Transfrontaliers. Mons, 20 mai 2010*.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soils*. Blackie academic and professional edition.
- Baeyens, W., Monteny, F., M., L., and Bouillon, S. (2003). Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 376 :890–901.
- Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols Français*. Inra edition.
- Baize, D. (2010). Information sur les éléments traces dans les sols en France. inra. <http://etm.orleans.inra.fr/> (mis à jours le 18 août 2010).
- Bataillard, P., Girondelot, B., Guérin, V., Laboudigue, A., Lions, J., and Van der Lee, J. (2008). Mobilité des éléments traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. *Etude et Gestion des Sols*, 15 :7–18.
- Bataillard, P., Guerin, V., Lions, J., Girondelot, B., Laboudigue, A., Van Der Lee, J., Raepsaet, C., and Gallien, J. (2010). Mobilité des éléments traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. ii. evolution des associations élémentaires par des techniques spectroscopiques sur lames minces. *Etude et Gestion des Sols*, 17 :239–254.
- Berner, A. (1980). *Early diagenesis. A theoretical approach*. Princeton university press edition.

- Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., and Boughriet, A. (2002). Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from authie bay (northern france). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(2) :167–181.
- Bordas, F. and Bourg, A. (1998). A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water, Air and Soil Pollution*, 103 :137–149.
- Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3) :279–286.
- Burnol, A., Blanc, P., and Guyonnet, D. (2004). Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Technical report, BRGM/RP-52910-FR.
- Buykx, S., Bleijenberg, M., Van Den Hoop, M., and Gustav Loch, J. (2000). The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 2 :23–27.
- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., and Morel, J. L. (2003). Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *The Science of The Total Environment*, 301(1-3) :239–250.
- Calmano, W., Hong, J., and Förstner, U. (1993). Binding and mobilization of heavy metals in conatminated sediments affected by ph and redox potential. *Water sciences and technologies*, 28 :223–235.
- Calvet, R. (2003). *Le sol propriétés et fonction. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Dunod edition.
- Cao, R. X., Ma, L. Q., Chen, M., Singh, S. P., and Harris, W. G. (2003). Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution*, 122(1) :19–28.
- Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., and Lelievre, C. (2005). Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments : The case of port-en-bessin. *Marine Pollution Bulletin*, 50(5) :504–511.
- Cappuyns, V. (2004). Influence of ripening on phsat leaching behaviour of heavy metals from dredgeg sediments. *journal of Environmenal Monitoring*, 6 :774–781.

- Cappuyns, V. and Swennen, R. (2005). Kinetics of element release during combined oxidation and phstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*, 20(6) :1169–1179.
- Cappuyns, V. and Swennen, R. (2006). Comparison of metal release from recent and aged fe-rich sediments. *Geoderma*, 137(1-2) :242–251.
- Cappuyns, V. and Swennen, R. (2008). The application of phstat leaching tests to assess the ph-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1) :185–195.
- Cappuyns, V., Swennen, R., and Niclaes, M. (2007). Application of the bcr sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by pb-zn mining : A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 93(2) :78–90.
- Cauwenberg, P. and Maes, A. (1997). Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 68 :47–57.
- Charlet, L. and Manceau, A. (1993). Structure, formation, and reactivity of hydrous oxide particles : insights from x-ray absorption spectroscopy. *Environmental particles*, 2 (ed. J. Buffle et H.V. Leeuwen), Lewis Publishers. 117-164 :117–164.
- Chiffolleau, J., Claisse, D., Caossa, D., Ficht, A., Gonzales, J., and Guyot, T. (2001). La contamination métallique. Technical report, Programme scientifique Seine-Aval, Part 8.
- Claff, S. R., Burton, E. D., Sullivan, L. A., and Bush, R. T. (2010a). Effect of sample pretreatment on the fractionation of fe, cr, ni, cu, mn, and zn in acid sulfate soil materials. *Geoderma*, 159(1-2) :156 – 164.
- Claff, S. R., Sullivan, L. A., Burton, E. D., and Bush, R. T. (2010b). A sequential extraction procedure for acid sulfate soils : Partitioning of iron. *Geoderma*, 155(3-4) :224 – 230.
- Contin, M., Mondini, C., Leita, L., and Nobili, M. D. (2007). Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles. *Geoderma*, 140(1-2) :164–175.
- Contin, M., Mondini, C., Leita, L., Zaccheo, P., Crippa, L., and De Nobili, M. (2008). Immobilisation of soil toxic metals by repeated additions of fe(II) sulphate solution. *Geoderma*, 147(3-4) :133–140.

- Corami, A., Mignardi, S., and Ferrini, V. (2008). Cadmium removal from single- and multi-metal (cd+pb+zn+cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2) :402–408.
- Da Silva, I. S., Abate, G., Lichtig, J., and Masini, J. C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the tietê-pinheiros river system in são paulo state, brazil. *Applied Geochemistry*, 17(2) :11.
- D'Amore, J., Al-Abed, S., Scheckel, K., and Ryan, J. (2005). Methods for speciation of metals in soils : A review. *Journal of environmental quality*, 34(5) :1707–1745.
- Drahota, P., Rohovec, J., Filippi, M., Mihaljevic, M., Rychlovský, P., Cervený, V., and Pertold, Z. (2009). Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the mokrsko-west gold deposit, czech republic. *Science of The Total Environment*, 407(10) :3372–3384.
- DREAL, N. (2009). L'industrie au regard de l'environnement en nord -pas de calais. Technical report, DREAL Nord-Pas de Calais.
- Du Laing, G., Bontinck, A., Samson, R., Vandecasteele, B., Vanthuyne, D. R. J., Meers, E., Lesage, E., Tack, F. M. G., and Verloo, M. G. (2008). Effect of decomposing litter on the mobility and availability of metals in the soil of a recently created floodplain. *Geoderma*, 147(1-2) :34–46.
- Du Laing, G., Vanthuyne, D. R. J., Vandecasteele, B., Tack, F. M. G., and Verloo, M. G. (2007). Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. *Environmental Pollution*, 147(3) :615–625.
- Duchaufour, P. (1994). *Pédologie. Sol, végétation, environnement*. Masson edition.
- Duchaufour, P. (2001). *Introduction à la science du sol. Sol, végétation, environnement*.
- Dupuy, N. and Douay, F. (2001). Infrared and chemometrics study of the interaction between heavy metals and organic matter in soils. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(5) :1037–1047.
- Eggleton, J. and Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30(7) :973–980.
- Favre, F., Bogdal, C., Gavillet, S., and Stucki, J. (2006). Changes in the cec of soil smectite-kaolinite clay fraction as induced by structural iron reduction and iron coatings dissolution. *Applied Clay Science*, 34 :35–104.

- Feder, F., Trolard, F., Klingelhofer, G., and Bourrie, G. (2005). In situ mossbauer spectroscopy : Evidence for green rust (fougerite) in a gleysol and its mineralogical transformations with time and depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(18) :4463–4483.
- Filgueiras, A., Lavilla, I., and Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of environmental monitoring*, 4 :823–857.
- Gleyzes, C., Tellier, S., and Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments : a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21(6-7) :451–467.
- Gomez Ariza, J. L., Giraldez, I., Sanchez-Rodas, D., and Morales, E. (2000). Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta*, 414(1-2) :151–164.
- Gommy, C. (1997). *Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu : application à des sols pollués du Nord de la France*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Compiègne.
- Han, F., Banin, A., and G.B., T. (2001). Redistribution of heavy metals in arid-zone soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime. *Soil Sciences*, 166(1) :10.
- Hartley, W. and Dickinson, N. M. (2010). Exposure of an anoxic and contaminated canal sediment : Mobility of metal(loid)s. *Environmental Pollution*, 158(3) :649 – 657.
- Hartley, W., Edwards, R., and Lepp, N. W. (2004). Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131(3) :495–504.
- Hjorth, T. (2004). Effects of freeze-drying on partitioning patterns of major elements and trace metals in lake sediments. *Analytica Chimica Acta*, 526(1) :95–102.
- Holm, P., B.B.H., A., and T.H, C. (1996). Cadmium solubility in aerobic soils. *Soil Science Society of America*, 60 :775–780.
- Huguet, S. (2009). *Etude du devenir du cadmium dans un sédiment de curage fortement contaminé et des mécanismes d'accumulation du Cd chez Arabidopsis halleri*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Isaure, M. (2001). *Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution du profil pédologique*. PhD thesis, Université Joseph Fournier, Grenoble 1.

- Isaure, M.-P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G., Tiffreau, C., Trocellier, P., Lamble, G., Hazemann, J.-L., and Chateigner, D. (2002). Quantitative zn speciation in a contaminated dredged sediment by mpixe, msxrf, exafs spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9) :1549–1567.
- Isaure, M.-P., Manceau, A., Geoffroy, N., Laboudigue, A., Tamura, N., and Marcus, M. A. (2005). Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging x-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5) :1173–1198.
- Kelderman, P. and Osman, A. A. (2007). Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in delft (the netherlands). *Water Research*, 41(18) :4251–4261.
- Kennedy, C., Smith, D. S., and Warren, L. A. (2004). Surface chemistry and relative ni sorptive capacities of synthetic hydrous mn oxyhydroxides under variable wetting and drying regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(3) :443 – 454.
- Kim, B. and McBride, M. B. (2006). A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*, 144(2) :475–482.
- King, R. F., Royle, A., Putwain, P. D., and Dickinson, N. M. (2006). Changing contaminant mobility in a dredged canal sediment during a three-year phytoremediation trial. *Environmental Pollution*, 143(2) :318 – 326.
- Komlos, J., Kukkadapu, R. K., Zachara, J. M., and Jaffé, P. R. (2007). Biostimulation of iron reduction and subsequent oxidation of sediment containing fe-silicates and fe-oxides : Effect of redox cycling on fe(III) bioreduction. *Water Research*, 41(13) :2996–3004.
- Korshin, G., frenkel, A., and E.A., S. (1998). Exafs study of the inner shell structure in copper complexes with humic substances. *Environmental Sciences and Technology*, 32(18) :6.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., and Maurice, C. (2008). Stabilization of as, cr, cu, pb and zn in soil using amendments - a review. *Waste Management*, 28(1) :215–225.
- Lacal, J., da Silva, M. P., Garcàa, R., Sevilla, M. T., Procopio, J. R., and Hernàndez, L. (2003). Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments : changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environmental Pollution*, 124(2) :291–305.

- Larner, B. L., Palmer, A. S., Seen, A. J., and Townsend, A. T. (2008). A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*, 608(2) :147–157.
- Lennartz, B. and Louchart, X. (2007). Effect of drying on the desorption of diuron and terbuthylazine from natural soils. *Environmental Pollution*, 146(1) :180 – 187.
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., Mikkelsen, O., and Boughriet, A. (2010). On metal diagenesis in contaminated sediments of the deûle river (northern France). *Applied Geochemistry*, 25(9) :1361–1373.
- Lewis, J. and Sjöstrom, J. (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 115(1-4) :1–13.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., and Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2) :249–275.
- Lions, J. (2004). *Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentation, étude in situ et modélisation*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Lions, J., Guérin, V., Bataillard, P., van der Lee, J., and Laboudigue, A. (2010). Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site : Field measurements and geochemical modeling. *Environmental Pollution*, 158 :2857–2864.
- Lions, J., Van Der Lee, J., Guérin, V., Bataillard, P., and Laboudigue, A. (2007). Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit : experiments and modelling. *Journal of Soils and Sediments*, 7 :8.
- Liu, Z. and Lee, C. (2006). Drying effects on sorption capacity of coastal sediment : The importance of architecture and polarity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(13) :3313 – 3324.
- Lors, C., Tiffreau, C., and Laboudigue, A. (2004). Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere*, 56(6) :619–630.
- Loveland, P. and Digby, P. (1984). The extraction of fe and al by 0,1 m pyrophosphate solutions : a comparison of some techniques. *Journal of Soil Sciences*, 35 :243–250.

- Loyaux-Lawniczak, S. (1999). *Mécanismes d'immobilisation du chrome dans les sols : diagnostic de la pollution d'une friche industrielle et réactivité des ions chromates vis-à-vis du fer divalent*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- Madrid, L. and Diaz-Barrientos, E. (1992). Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. *Soil Science*, 43 :709–721.
- Mamoudou, M. (2008). *Dynamique de transfert des matière organiques et inorganiques le long du continuum fluvial de la Garonne : Impact de la retenue de Malause*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Manceau, A., Lanson, B., and Drits, V. A. (2002a). Structure of heavy metal sorbed birnessite. part iii : Results from powder and polarized extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15) :2639–2663.
- Manceau, A., Marcus, M. A., and Tamura, N. (2002b). Quantitative speciation of heavy metals in soils an sediments by synchrotron x-ray techniques. *Mineralogy and Geochemistry*, 49(1) :341–428.
- McLaren, R. and Crawford, D. (1973). Studies on copper I. the fractionation of copper in soils. *Journal of soil science*, 24 :172–181.
- Mehra, O. and Jackson, M. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7 :317–327.
- Mitsunobu, S., Sakai, Y., and Takahashi, Y. (2008). Characterization of Fe(III) (hydr)oxides in arsenic contaminated soil under various redox conditions by xafs and mössbauer spectroscopies. *Applied Geochemistry*, 23 :3236–3243.
- Mustafa, G., Singh, B., and Kookana, R. S. (2004). Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations : effects of pH and index cations. *Chemosphere*, 57(10) :1325–1333.
- Nriagu, J. (1972). Stability of vivianite and iron-pair formation in the system Fe₃(PO₄)₂·3H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36 :459–470.
- Osán, J., Kurunczi, S., Török, S., and Van Grieken, R. (2002). X-ray analysis of riverbank sediment of the Tisza (Hungary) : identification of particles from a mine pollution event. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 57(3) :9.
- Otero, X.L. and Ferreira, M., Huerta-Diaz, M., Partiti, C., Souza, V., Vidal-Torrado, P., and Macias, F. (2009). Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of mangrove system, island of Pai Matos (Cananeia - SP, Brazil). *Geoderma*, 148 :318–335.

- Panfili, F. (2004). *Etude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation*. PhD thesis, Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Panfili, F., Manceau, A., Sarret, G., Spadini, L., Kirpichtchikova, T., Bert, V., Laboudigue, A., Marcus, M. A., Ahamdach, N., and Libert, M.-F. (2005). The effect of phytostabilization on zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, x-ray fluorescence, exafs spectroscopy, and principal components analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9) :2265–2284.
- Pédro, G. (2007). *Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux*.
- Pickering, W. F. (1986). Metal ion speciation – soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews*, 1(1) :83–146. 0169-1368 doi : DOI : 10.1016/0169-1368(86)90006-5.
- Piou, S. (2005). *Caractérisation des processus de vieillissement des matrices polluées : étude couplée des réponses de la toxicité et de la migration des polluants métalliques associés*. PhD thesis, Université Paul Verlaine Metz.
- Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Féraud, J.-F., and Masfaraud, J.-F. (2009). Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a zn and cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental Research*, 109 :712–720.
- Prica, M., Dalmacija, B., Dalmacija, M., Agbaba, J., Krcmar, D., Trickovic, J., and Karlovic, E. (2010). Changes in metal availability during sediment oxidation and the correlation with the immobilization potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(6) :1370–1377.
- Qin, F., Shan, X.-q., and Wei, B. (2004). Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of cu, cd, and pb from soils. *Chemosphere*, 57(4) :253–263.
- Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis i. standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17(5) :289–298.
- Quina, J., Bordado, J., and Quinta-Ferreira, R. (2011). Percolation and batch leaching tests to assess release of inorganic pollutants from municipal solid waste incinerator residues. *Waste Management*, 31(2) :9.
- Raiswell, R., Vu, H. P., Brinza, L., and Benning, L. G. (2010). The determination of labile fe in ferrihydrite by ascorbic acid extraction : Methodology, dissolution kinetics and loss of solubility with age and de-watering. *Chemical Geology*, 278(1-2) :70 – 79.
- Rickard, D. and Morse, J. W. (2005). Acid volatile sulfide (avs). *Marine Chemistry*, 97(3-4) :141 – 197.

BIBLIOGRAPHIE

- Root, R. A., Dixit, S., Campbell, K. M., Jew, A. D., Hering, J. G., and O'Day, P. A. (2007). Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(23) :5782–5803.
- Salomons, W. and Stigliani, W. (1995). *Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments*. Springer edition.
- Saulnier, I. Mucci, A. (2000). Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments : Saguenay fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15 :191–210.
- Sauvé, S., Dumestre, A., McBride, M., Gillett, J., Berthelin, J., and Hendershot, W. (1999). Nitrification potential in field-collected soils contaminated with pb or cu. *Applied Soil Ecology*, 12 :29–39.
- Schlegel, M., Manceau, A., Charlet, L., and Hazemann, J. (2001). Adsorption mechanism of zn on hectorite as a function of timme ph, and ionic strength. *American Journal of Sciences*, 301 :32.
- Seta, A. K. and Karathanasis, A. D. (1996). Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. *Geoderma*, 74(3-4) :255–266.
- Sobanska, S. (1999). *Etude de la spéciation du plomb et du Zinc dans des poussières industrielles et dans des sols contaminés*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford university press edition.
- Ste-Marie, C. and Paré, D. (1999). Soil, ph and n availability effects on net nitrification in the forest floors of a range of boreal forest stands. *Soil Biology and Biochemistry*, 31(11) :1579 – 1589.
- Stengel, P. Gelin, S. (1998). *Sol : Interface fragile*. INRA.
- Stephens, S. R., Alloway, B. J., Parker, A., Carter, J. E., and Hodson, M. E. (2001). Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114(3) :407–413.
- Stumm, W. and Morgan, J. (1996). *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. 3eme edition. Wiley intersciences edition.
- Tack, F. M., Callewaert, O. W. J. J., and Verloo, M. G. (1996). Metal solubility as a function of ph in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental Pollution*, 91(2) :199–208.

-
- Tack, F. M. G., Singh, S. P., and Verloo, M. G. (1998). Heavy metal concentrations in consecutive saturation extracts of dredged sediment derived surface soils. *Environmental Pollution*, 103(1) :109–115.
- Tack, F. M. G., Van Ranst, E., Lievens, C., and Vandenberghe, R. E. (2006). Soil solution cd, cu and zn concentrations as affected by short-time drying or wetting : The role of hydrous oxides of fe and mn. *Geoderma*, 137(1-2) :83–89.
- Tack, F. M. G. and Vandecasteele, B. (2008). Cycling and ecosystem impact of metals in contaminated calcareous dredged sediment-derived soils (flanders, belgium). *Science of The Total Environment*, 400(1-3) :283–289.
- Taylor, K. G. and Boulton, S. (2007). The role of grain dissolution and diagenetic mineral precipitation in the cycling of metals and phosphorus : A study of a contaminated urban freshwater sediment. *Applied Geochemistry*, 22 :1344–1358.
- Tessier, A. and Campbell, P. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7) :7.
- Thompson, A., Chadwick, O. A., Rancourt, D. G., and Chorover, J. (2006). Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(7) :1710–1727.
- Trolard, F., Genin, J. M. R., Abdelmoula, M., Bourrie, G., Humbert, B., and Herbillon, A. (1997). Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by mossbauer and raman spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(5) :1107–1111.
- Ure, A. M. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of The Total Environment*, 178(1-3) :3–10.
- Van Damme, A., Degryse, F., Smolders, E., Sarret, G., Dewit, J., Swennen, R., and Manceau, A. (2010). Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by exafs spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(13) :3707–3720.
- Vandecasteele, B., Quataert, P., Vos, B. D., and Tack, F. M. G. (2004). Assessment of the pollution status of alluvial plains : A case study for the dredged sediment-derived soils along the leie river. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47(1) :14–22. 0090-4341.
- Vauléon, C., Tiffreau, C., and Laboudigue, A. (2001). Migration des polluants métalliques : cas d'un dépôt de sédiments contaminés sur un sol non pollué. *La houille Blanche*, 8 :48–52.

- VNF (2008). Schéma directeur régional des terrains de dépôt. Technical report, VNF.
- VNF (Octobre 2005). Schéma régional d'aménagement de la voie d'eau. Technical report.
- Xia, K., Bleam, W., and Helmke, P. A. (1997). Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using x-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11) :2223–2235.
- Xu, Y., Boonfueng, T., Axe, L., Maeng, S., and Tyson, T. (2006). Surface complexation of pb(ii) on amorphous iron oxide and manganese oxide : Spectroscopic and time studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299(1) :28–40.
- Yang, L., Donahoe, R. J., and Redwine, J. C. (2007). In situ chemical fixation of arsenic-contaminated soils : An experimental study. *Science of The Total Environment*, 387(1-3) :28–41.
- Zaccone, C., Cocozza, C., D'Orazio, V., Plaza, C., Cheburkin, A., and Miano, T. M. (2007). Influence of extractant on quality and trace elements content of peat humic acids. *Talanta*, 73(5) :820–830.
- Zebracki, M. (2008). *Devenir des polluants métalliques associés aux sédiments contaminés dans un cours d'eau en relation avec la dynamique sédimentaire*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI. France.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., and Calmano, W. (2001). Contaminants in sediments : remobilisation and demobilisation. *The Science of The Total Environment*, 266(1-3) :195–202.