



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques : Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques

Marie Loustau Cazalet

► **To cite this version:**

Marie Loustau Cazalet. Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques : Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0012 . tel-00749917

HAL Id: tel-00749917

<https://theses.hal.science/tel-00749917>

Submitted on 8 Nov 2012

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

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

Thèse

Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques – Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques.

présentée devant
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir
le grade de docteur

École doctorale : Chimie, Procédés, Environnement de Lyon.
Formation doctorale : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain

Par

Marie LOUSTAU CAZALET

Soutenue le 6 février 2012 devant la Commission d'examen

Jury

de BRAUER Christine	Professeur (LGCIE, INSA Lyon)	Directeur
CHATAIN Vincent	Maître de Conférences (LGCIE, INSA Lyon)	Co-directeur
De Windt Laurent	Maître de Recherche (École des mines de Paris)	Examineur
GARNIER Cédric	Maître de Conférences (PROTEE, Université de Toulon)	Rapporteur
GERMAIN Patrick	Professeur (LGCIE, INSA Lyon)	Président
MARNIER Nicolas	Professeur (LRSAE, Université de Nice)	Rapporteur

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

.SIGLE	ÉCOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNÉES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr</p> <p>Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bâtiment ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p><u>ÉLECTRONIQUE,</u> <u>ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr</p> <p>Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE,</u> <u>MODÉLISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr</p> <p>Insa : H. CHARLES</p>	<p>Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE</u> http://ww2.ibcp.fr/ediss</p> <p>Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE</p>	<p>M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax : 04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://infomaths.univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p><u>MATÉRIAUX DE LYON</u></p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p><u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL,</u> <u>ACOUSTIQUE</u></p> <p>Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.18.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p><u>ScSo*</u></p> <p>M. OBADIA Lionel</p> <p>Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT</p>	<p>M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

En mémoire de

Bruno BRUNAZZI,

Parrain et oncle de cœur, parti trop tôt.

Et

Jean-Christophe FERNANDES,

Doctorant au LGCIE, disparu lors du séisme d'Haïti.

« Vous resterez à jamais dans mon cœur »

RÉSUMÉ

Le dragage des ports français génère chaque année entre 25 et 40 millions de tonnes de matériaux non contaminés qui sont clapés en mer. Il existe, de plus, un stock important de sédiments contaminés (10 millions de tonnes environ) qui n'ont pas été dragués, du fait de la réglementation interdisant un rejet en mer lorsque les niveaux de contamination dépassent les seuils définis par l'arrêté du 14 juin 2000. En outre, ce stock de sédiment, qui devra impérativement être dragué dans les dix ans à venir, est quasiment orphelin de filières de traitement et de valorisation adaptées. L'urgence de mettre en place des solutions (filières), respectueuses des fondements du développement durable, a engendré de nombreux programmes de recherche. Le programme SEDiGEST (Gestion des Sédiments de dragages des ports) envisage notamment un scénario de remblaiement des cavités terrestres par des sédiments traités. Cette Thèse de Doctorat, menée dans le cadre de ce programme, contribue à l'amélioration de la compréhension du comportement géo-physico-chimique d'un sédiment marin stabilisé aux liants hydrauliques (chaux + ciment). Pour répondre à cet objectif la démarche expérimentale a été conduite en trois étapes : tout d'abord la caractérisation du solide, puis l'évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques et enfin, la modélisation du comportement à la lixiviation. La synthèse des résultats a montré que les polluants inorganiques cibles de la matrice d'étude (cuivre, plomb et zinc) étaient majoritairement associés aux carbonates, aux sulfures/sulfates, aux (oxy)hydroxydes, et/ou à la matière organique. L'étude comparative de la matrice étudiée à trois stades « d'évolution » (avant et après traitement et vieilli artificiellement) a permis de mettre en évidence que le procédé de stabilisation aux liants hydrauliques n'était pas une solution pérenne. En effet, le sédiment traité présente un risque de pollution à plus ou moins long terme, notamment par relargage de plomb et de cuivre, en cas de carbonatation de la matrice sédimentaire. En particulier, la réversibilité du procédé de stabilisation/solidification induit par la réactivité des phases cimentaires avec le CO₂ atmosphérique, peut également conduire à une mobilisation des polluants à long terme.

REMERCIEMENTS

Après avoir partagé mon temps, ces trois dernières années, entre les bureaux, les salles de manip', les salles de TP, la salle de réunion ou encore la salle café, il ne restera de mon passage à l'INSA que mon manuscrit de thèse. Et, bien que l'écriture de ce manuscrit ait été un travail solitaire, avec ses hauts (comme le point final d'un chapitre) et ses bas (comme le syndrome de la page blanche), il n'en demeure pas moins, que personne ne vient à bout de ces années, seul... En ce qui me concerne, j'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes au cours de ces années qui ont su, à différents moments de vie, m'accompagner sur le chemin de l'enseignement, m'aider à surmonter mes déboires expérimentaux, me soutenir lorsque je doutais de presque tout, concourir à la réalisation de ce mémoire, ou encore, et pas des moindres, me faire rire lorsque le moment ne s'y prêtait pas. C'est pourquoi, je profite de cet espace libre qui m'est octroyé, pour exprimer ma gratitude et ma reconnaissance envers toutes ces personnes.

Bien que la ou les pages de remerciements, selon le bien vouloir de ceux qui les écrivent, peuvent être rédigées de manière fantasmagorique, certains choisiront les alexandrins, d'autres les rimes, celles-ci commenceront toujours, tradition oblige, par remercier le directeur du laboratoire, les directeurs de thèse, les membres du jury et enfin, tous les autres : collègues, amis, familles, connaissances. Commençons donc par le commencement...

Mes premiers remerciements s'adressent à **Rémy Gourdon**, directeur du LGCIE – site Carnot, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de m'accueillir au sein du laboratoire, ainsi que pour la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.

Mes remerciements vont ensuite vers mes deux directeurs de thèse, **Vincent Chatain** et **Christine de Brauer**, qui ont bien voulu sortir des sentiers battus, en effectuant un recrutement externe à l'INSA, pour avoir accepté la charge de m'encadrer durant toutes ces années, ainsi que pour avoir suffisamment cru en moi pour m'ouvrir les portes de la recherche et de l'enseignement.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Ayant eu l'opportunité de faire connaissance avec la quasi-totalité du jury par le passé, je tiens à adresser mes remerciements de façon plus personnelle. Tout d'abord, il n'y aurait pas eu de soutenance, sans l'approbation des rapporteurs. Je remercie donc **Nicolas Marmier** et

Cédric Garnier pour avoir accepté de juger ce travail, pour avoir lu ces quelques 200 pages pendant les fêtes de Noël, ainsi que pour leurs critiques constructives. **Nicolas**, n'ayant pas eu l'opportunité de vous rencontrer le jour de la soutenance (en raison des grèves), j'espère que nos chemins pourront enfin se croiser. **Cédric**, je pouvais déjà compter sur toi quand j'étais en master et que je cherchais ma voie, d'ailleurs, tu étais auprès de moi, quand j'ai répondu à l'offre de thèse, et je suis heureuse qu'aujourd'hui, tu fasses partie de ma vie professionnelle et personnelle. Que serait un jury sans président ? C'est pourquoi, je remercie **Patrick Germain**, d'avoir accepté de présider ma soutenance. **Patrick**, je vous remercie d'avoir également fait parti de mon comité de pilotage de thèse, d'avoir apporté vos connaissances et vos critiques sur les différentes orientations de la thèse, et notamment sur les analyses thermogravimétriques et le pilote de carbonatation. Enfin, je remercie **Laurent De Windt**, pour s'être impliqué au cours de cette thèse en tant que membre du comité de pilotage et examinateur. **Laurent**, je vous remercie pour vos conseils avisés sur mes travaux de modélisation, pour votre présence assidue aux comités de pilotage, malgré votre planning chargé et les allers-retours Paris-Lyon, certainement contraignants.

En parlant du comité de pilotage, je ne peux que penser aux autres membres. C'est pourquoi, je tiens à remercier également **Denise Blanc**, **Mathieu Gautier**, **Cécile Delolme**, **Mostafa Benzaazoua**, ainsi que les membres invités : **Ronan Le Hyaric**, **Anne Bernard** et **Jaime Argollo-Bautista**. Merci à tous pour vos interventions constructives qui ont contribué à apporter une plus-value à ces travaux.

Ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans le travail de relecture scrupuleux de plusieurs membres du LGCIE. Je tenais à remercier, en premier lieu, mes premiers relecteurs qui ne sont autres que **Vincent Chatain** et **Christine de Brauer**. Merci à vous deux de m'avoir aidé à construire ces chapitres et surtout de m'avoir permis de hiérarchiser mes idées. Je tiens également à remercier **Hélène Métivier**, **Aurélié Ohannessian** ainsi que **Denise Blanc** pour avoir traqué les fautes d'orthographe et validé la pertinence de certains chapitres. Parmi les relecteurs, je me devais de faire mille et un remerciements à **Claire Chottier**. **Claire**, je te remercie pour avoir pris le temps de lire de droite à gauche, de haut en bas (et peut-être même en diagonale) tout le contenu de cette thèse, pour tes diverses questions pertinentes qui m'ont permis d'approfondir certains points, pour ta maîtrise parfaite du français et pour tes conseils rédactionnels. **MERCI Claire !!!!**

Je ne pourrais jamais suffisamment remercier les différents acteurs du programme ANR SEDIGEST pour m'avoir accueillie si chaleureusement au sein du groupe de travail et pour

m'avoir apporté leur expertise. Parmi eux, je souhaite adresser un remerciement particulier à **Yves Perrondin, Robert Moretto, Vincent Chatain, Cécile Delolme, Denise Blanc, Daniel Borschneck, Mohammed Abdelghafour, Stéphane Vacherie, Karim Lounis et Carole Gaignaire**. Je pense également à **Nathalie Dumont** et **David Lebouil**, l'équipe analyse du LGCIE, pour les centaines d'analyses qu'ils ont effectuées en mon nom et en celui des stagiaires. Merci à vous deux ! J'en profite pour remercier **Émilie** et **Anne** qui ont travaillé durement sur une matrice capricieuse, qui, je sais, n'a pas toujours été docile ! On se rappellera des diverses explosions de flacons, des geysers de mousse, etc. ! Merci les filles d'avoir animé le labo à mes côtés et d'avoir apporté votre contribution à ces travaux. Je remercie également **Hervé Perier Camby** (le MacGyver du labo) ainsi que **Frédérique Dutel**, pour m'avoir apporté leur aide en diverses circonstances (bricolage, administration, etc.). Enfin, je remercie le programme lui-même, pour le soutien financier, dont ont bénéficié ces travaux.

Au cours de ces années, j'ai eu l'immense bonheur, via mon monitorat, d'être formée au métier d'enseignant auprès de personnes exceptionnelles. Dans un premier temps, je remercie **Laurent Soulère** et **Sébastien Pruvost** pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir apporté leur aide lors de problèmes administratifs. Je tiens également à remercier **Vincent Garnier, Nicolas Mary, Virginie Françon, Denise Blanc, Henry Sautereau, Guillaume Pilet, Vincent Chatain** et **Claire Chottier** pour le plaisir que j'ai eu de partager quelques heures par semaine avec eux, lors des TP de Chimie. Je n'oublie pas mes collègues des TP transversaux, **Denis Chaise, Yann Ricotti, Philippe Gervais** et **Guilhem Bosc**, pour leur sympathie et pour avoir tenté de m'initier à la mécanique et à la physique. Je remercie également **Blanche Pasquier** et **Hervé Humbert** pour leur courtoisie et leur serviabilité. Enfin, je remercie l'ensemble des étudiants que j'ai pu croiser, pour avoir rendu les séances de TP aussi plaisantes en leur compagnie.

Je souhaite également remercier mes compagnons de route de ces dernières années pour tous les moments passés à l'intérieur comme à l'extérieur du labo, pour m'avoir présenté à vos conjoint(e)s et amis, pour m'avoir fait partager vos bonheurs et vos doutes, pour nos nombreuses discussions, parfois extravagantes à la pause café, mais principalement pour être devenu un peu plus que des compagnons de route. Je remercie donc **Ronan & Carla, Aurélie & Nico, Claire & Julien, Samuel, Maozhe, Julien & Sidney, Joaneson, Jean-Christophe, Baptiste, Lorena & Jorge, Carolina, Boram & Anthony, Laura, Léa & Sylvain** et enfin le dernier arrivé, **Julien**.

Je souhaite profiter de ces pages pour adresser mes plus profonds remerciements et mon amitié à toute l'équipe enseignante du Master CHARME, et plus particulièrement **Yves Lucas, Stéphane Mounier** (sans oublier Sophie, Joseph et Lili), **Cédric Garnier & Véronique Lenoble** (ainsi que Simon et Jeanne), **Nathalie Patel** (et son petit prince) et **Roland Redon**, pour m'avoir soutenu et encouragé durant mes deux ans de Master mais surtout pour être aujourd'hui, 4 ans plus tard, toujours là. C'est un vrai plaisir, d'être toujours en contact avec vous, de pouvoir compter sur vous et surtout de m'accueillir aussi chaleureusement lorsque je viens à Toulon. Merci à tous de m'avoir fait découvrir les joies du travail en équipe, de la recherche en milieu environnemental ainsi que le Brésil, qui restera pour moi une expérience inoubliable. Une pensée particulière pour **Véro** et **Cédric** qui seront toujours accueilli à bras ouvert à Paimpol par tous les membres de ma famille. C'est définitif, les Loustau vous ont adopté !

En parlant des Loustau, il serait mal venu de ne pas exprimer toute ma reconnaissance envers ma famille et les amis de la famille. Très loin des yeux mais heureusement près du cœur, je remercie en premier lieu mes parents, **Claire & Didier**, ainsi que ma sœur, **Charlotte**. Merci à vous trois pour votre amour, vos encouragements et votre soutien quotidien indéfectible, et ce même pendant les épreuves difficiles traversées. Je remercie en second lieu, les autres membres de ma famille, à savoir mes grands-parents, **Mariette & Jean**, mes tantes et oncles, **Jackie & Bruno, Christine & Serges** et **Muriel & Didier**, mes cousins et cousines, **Jean, Anne-Sophie, Pierre, Théo** et **Margot**, sans oublier les valeurs ajoutées de la famille, **Adelise** et **Alexandre**. Merci à tous de votre soutien, vos conseils, votre écoute, votre disponibilité et de tous les moments partagés avec vous. Enfin, je remercie les amis de la famille, qui pour moi, ont eu une place importante dans ma vie. Je pense notamment à **Arnault, Denise & Dominique** et **Jo & Hélène**. Merci pour vos mots gentils à mon égard et pour votre bienveillance.

Pour clore ce préambule, je pense à tous mes amis. Parmi eux, les « anciens » rencontrés au cours de mon parcours scolaire à Poitiers, Rouen, Paris, Toulon ou encore São Carlos : **Sarah, Amélie, Élodie, Lucie & Julien, Vincent, Nicolas, Audrey, Lionel, Yoann & Anaëlle, Nicolas** et **Kelly**. Je vous adore tous !!! Je pense également aux belles rencontres que j'ai pu faire au cours de ces dernières années, les « nouveaux » : **Karim, Carole, Rodica, Denise & Pierre-Jérôme**, ou encore **Fabien & Raphaëlle, Joackim, Amélie, Mélinda**, sans oublier mes compagnons de route du labo !

Merci à tous !

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX	v
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xi
LISTE DES ESPÈCES MINÉRALES	xiii
Introduction	3
Chapitre I : Étude bibliographique	9
I. Problématiques environnementales liées à la gestion de sédiments marins contaminés	11
I.1. Définition, origine, formation et diagenèse des sédiments marins	11
I.2. La problématique et la gestion des sédiments portuaires	13
I.3. Réglementation relative à la gestion des sédiments	14
I.3.1. La notion de déchet appliquée aux sédiments	14
I.3.2. Réglementation et évaluation de la dangerosité	15
I.4. Généralités sur les filières de traitement des sédiments	17
I.5. Prétraitement des sédiments	17
I.5.1. Les opérations de tri granulométrique	17
I.5.2. Les opérations de déshydratation	18
I.6. Traitement des sédiments	18
I.6.1. Traitements par concentration des polluants	19
I.6.2. Traitements par dégradation des polluants	21
I.6.3. Traitement par neutralisation des polluants	22
I.7. Les filières de valorisation des sédiments	23
II. Composition des sédiments marins	25
II.1. Composition granulométrique	26
II.2. Les argiles	27
II.3. Les carbonates	28
II.4. Les sulfates et les sulfures	29
II.5. Les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes	32
III. La matière organique marine	33
III.1. Origine de la matière organique marine	33
III.2. Composition de la matière organique marine	33
III.2.1. La matière organique particulaire	34
III.2.2. La matière organique dissoute (MOD)	35
IV. Pollutions métalliques des sédiments	37
IV.1. Le cuivre	38
IV.2. Le Plomb	40
IV.3. Le Zinc	41
V. Processus bio-physico-chimiques intervenant dans la mobilité des ETM	43

V.1.	Facteurs physico-chimiques	44
V.1.1.	Influence du pH	44
V.1.2.	Influence du potentiel d'oxydo-réduction	45
V.1.3.	Influence de la force ionique	45
V.2.	Principaux mécanismes de rétention et de mobilisation	46
V.2.1.	L'adsorption (et la désorption)	46
V.2.2.	Complexation	47
V.2.3.	Précipitation, co-précipitation	48
V.3.	Influence de l'activité microbienne	49
VI.	Généralités sur le procédé de stabilisation/solidification par liants hydrauliques	52
VI.1.	Les principaux liants hydrauliques	53
VI.2.	Chimie de la chaux	54
VI.2.1.	Fabrication de la chaux	54
VI.2.2.	Comportement de la chaux hydraulique	54
VI.3.	Chimie des ciments	55
VI.3.1.	Nomenclature sténographique et abréviation (<i>Taylor, 1990</i>)	55
VI.3.2.	Fabrication et composition des ciments	56
VI.3.3.	Type de ciment – désignation normalisée	57
VI.3.4.	Hydratation du ciment Portland	59
VI.3.5.	Réactivité des produits d'hydratation du ciment avec le dioxyde de carbone	62
VII.	Interactions entre les différents constituants de la matrice sédimentaire et les liants hydrauliques	65
VII.1.	Réactivité du ciment	65
VII.2.	Réactivité de la chaux avec la matière organique	67
VII.3.	Rôle de la matière organique dans la rétention et la mobilisation des polluants métalliques	67
VIII.	Bilan et orientation des travaux de recherche	69
Chapitre II :	Caractérisation du solide	73
I.	Introduction	73
II.	Matériels et méthodes	74
II.1.	Présentation de la matrice d'étude	74
II.2.	Analyses granulométriques	75
II.2.1.	Identification de la distribution granulométrique par granulométrie laser	75
II.2.2.	Fractionnement massique des différentes fractions granulométriques	76
II.3.	Analyses élémentaires (contenu total)	76
II.3.1.	Méthodes de mise en solution	77
II.3.2.	Analyse des solutions aqueuses	78
II.4.	Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	79
II.5.	Analyse par microfluorescence X	81
II.6.	Analyses microscopiques	83
II.6.1.	Analyse par microscopie optique à réflexion	83
II.6.2.	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une analyse dispersive en énergie (EDS)	83
II.1.	Analyses thermiques	85
II.1.1.	Analyse thermogravimétrique	85

II.1.2.	Analyses calorimétriques différentielles	85
II.1.3.	Appareillage	86
II.1.4.	Conditions opératoires - Essais préliminaires	87
II.2.	Analyse en composantes principales	89
III.	Résultats et discussions	93
III.1.	Analyse granulométrique	93
III.1.1.	Fractionnement granulométrique	93
III.1.2.	Pourcentage massique des différentes fractions granulométriques de la matrice d'étude	95
III.2.	Analyses élémentaires (contenu total)	96
III.2.1.	Composition moyenne des sédiments AR et traité	96
III.2.2.	Composition moyenne des différentes fractions granulométriques des sédiments : brut, AR et traité	97
III.2.3.	Analyse statistique	99
III.3.	Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	100
III.3.1.	Analyse qualitative des sédiments et de leurs fractions granulométriques	100
III.3.2.	Analyse semi-quantitative du sédiment traité	104
III.4.	Analyse par microfluorescence X	104
III.5.	Analyses microscopiques	106
III.5.1.	Analyse par microscope optique à réflexion	106
III.5.2.	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDS (Energy dispersive spectrometry)	107
III.6.	Analyses thermiques	108
III.6.1.	Identification des différents processus de transition de phase	108
III.6.2.	Impact du traitement sur la matière organique	110
III.6.3.	Exploitation quantitative des courbes ATG/ACD du sédiment traité	112
IV.	Synthèse et conclusions sur la caractérisation du sédiment traité	115
Chapitre III : Évaluation de la mobilité potentielle des éléments traces minéraux dans les sédiments étudiés		119
I.	Matériels et méthodes	121
I.1.	Détermination du taux d'humidité résiduelle	121
I.2.	Fractionnement opérationnel des polluants inorganiques selon un protocole d'extractions séquentielles	121
I.3.	Évaluation de la mobilité potentielle des éléments majeurs et des espèces inorganiques	123
I.3.1.	Mesures électrochimiques	124
I.3.2.	Détermination quantitative des fractions solubles et mobilisables	124
I.3.3.	Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sédiments étudiés et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques	127
I.3.4.	Caractérisation minéralogique des phases cimentaires via une analyse différentielle de neutralisation acide	128
I.4.	Analyse quantitative des espèces chimiques en solution	130
I.4.1.	Dosage des espèces ioniques par chromatographie ionique	130
I.4.2.	Dosage du carbone organique dissous par analyseur de carbone	130
I.5.	Évaluation de la réactivité des phases cimentaires au CO ₂	131
I.5.1.	Dispositif expérimental	131
I.5.2.	Protocole expérimental	133

II. Résultats et discussions	134
II.1. Détermination qualitative des différentes formes de fixation des éléments chimiques selon un protocole d'extractions séquentielles	134
II.2. Évaluation de la mobilité potentielle des éléments majeurs et des espèces inorganiques	138
II.3. Étude de l'influence du pH sur le comportement des sédiments et sur la solubilisation des éléments chimiques	141
II.3.1. Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sédiments AR et traité	141
II.3.2. Influence du pH sur la mobilisation des éléments	143
II.4. Test de dissolution sélective	152
II.5. Carbonatation accéléré du sédiment traité	155
II.5.1. Optimisation de la procédure de carbonatation	155
II.5.2. Exploitation des résultats expérimentaux issus de la carbonatation	157
II.5.3. Influence de la carbonatation sur le comportement du sédiment traité	159
II.6. Tests de corrélations statistiques	162
II.6.1. Résultats et comparaisons des différentes ACP	162
III. Synthèse et conclusions sur l'évaluation de la mobilité potentielle des ETM	166
Chapitre IV : Modélisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité	171
I. Introduction	171
II. Matériels et méthodes	172
II.1. Présentation du logiciel PhreeqC	172
II.2. Modèles utilisés sous PhreeqC	174
II.3. Méthodologie suivie pour la modélisation	177
II.4. Bases de données utilisées avec PhreeqC	179
III. Résultats	180
III.1. Paramètres d'entrée du modèle	180
III.1.1. Espèces minérales utilisées dans le modèle	180
III.1.2. Adsorption du cuivre, du plomb, et du zinc	182
III.2. Identification de l'assemblage minéral – Modélisation du test ANC	184
III.2.1. Assemblage minéral	184
III.2.2. Modélisation de la courbe de neutralisation acide du sédiment traité	185
III.2.3. Mobilisation des éléments majeurs	186
III.2.4. Mobilisation des éléments polluants	189
IV. Conclusions	193
Conclusion générale	197
Références bibliographiques	203
Annexes	221

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Niveau de référence (mg/kg sédiment sec) pour les métaux selon l'arrêté du 14 juin 2000 et l'arrêté du 9 août 2006 (<i>Ramaroson, 2008 ; Raujouan et Le Guyader, 2010</i>).....	17
Tableau I-2 : Classement granulométrique des sédiments (<i>Ramaroson, 2008</i>).....	26
Tableau I-3 : Espèces minérales formées de cuivre potentiellement présentes dans les sédiments (1) (<i>Alloway, 1990</i>) - (2) (<i>Barton et Bethke, 1960</i>) - (3) (<i>Bianchi et Longhi, 1973</i>) - (4) (<i>Bishop et al., 2005</i>) - (5) (<i>Hlaváčková, 2005</i>) - (6) (<i>Plassard et al., 2000</i>) - (7) (<i>Baize, 1997</i>) - (8) (<i>Wu et al., 2002</i>) - (9) (<i>Yin et al., 2002</i>).....	39
Tableau I-4 : Espèces minérales formées de plomb potentiellement présentes dans les sédiments (1) (<i>Halim et al., 2005</i>)- (2) (<i>Cartledge et al., 1990</i>)- (3) (<i>Marani et al., 1995</i>)- (4) (<i>Deneele, 2002</i>)- (5) (<i>Bazin et al., 2008</i>)- (6) (<i>Imyim, 2000</i>)- (7) (<i>Brault, 2001</i>)- (8) (<i>Town et Filella, 2002</i>) – (9) (<i>Navarro et al., 2008</i>) - (9) (<i>Ashley, 1996</i>) – (10) (<i>Pierrard et al., 2002</i>) – (11) (<i>De Windt et Badreddine, 2007</i>)	41
Tableau I-5 : Espèces minérales formées de zinc potentiellement présentes dans les sédiments (1) (<i>Baize, 1997</i>) - (2) (<i>Gervais, 1999</i>) - (3) (<i>Brault, 2001</i>) - (4) (<i>Hlaváčková, 2005</i>) - (5) (<i>Lions, 2004</i>) - (6) (<i>Bishop et al., 2005</i>) – (7) (<i>Ashley, 1996</i>) – (8) (<i>Callender et al., 2003</i>).....	42
Tableau I-6 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker (% massique)	57
Tableau I-7 : Paramètres de complexation du Cu, Pb et Zn (<i>Town et Filella, 2000 a ; Pernet-Coudrier, 2008</i>) ; log K : constante de complexation	68
Tableau II-1 : Paramètres de réglage des analyses thermiques	89
Tableau II-2 : Pourcentages massiques des différentes fractions granulométriques du sédiment traité.....	95
Tableau II-3 : Teneurs en éléments majeurs des sédiments AR et traité. L'incertitude sur les mesures est comprise entre 5 et 10 % selon l'élément dosé.	96
Tableau II-4 : Teneurs en polluants inorganiques des sédiments AR et traité et les valeurs seuils géode (N1 et N2) propres à chacun des éléments. L'incertitude sur les mesures est comprise entre 5 et 10 % selon l'élément dosé.....	97
Tableau II-5 : Espèces minérales présentes dans les différentes fractions granulométriques des différents sédiments étudiés (x : espèce minérale détectée).....	103
Tableau II-6 : Abondance relative des espèces minérales présentes dans le sédiment traité (++++ Très abondant ; +++ Abondant ; ++ Présent ; + Traces ; - Non détecté).....	104
Tableau II-7 : Analyse élémentaire (EDS)	107

Tableau II-8 : Attribution des zones de décomposition des composés présents dans le sédiment traité.....	109
Tableau III-1 : Protocole d'extraction séquentielle adapté de Quevauviller (1998) mis en œuvre sur une prise d'essai de 1 g d'échantillon sec	123
Tableau III-2 : Constantes de formation (pK_f) des complexes cations/EDTA à pH 7 (<i>Garrabrants et Kosson, 2000 ; Sun et al., 2001</i>)	126
Tableau III-3 : Résultats des extractions simples effectuées sur les sédiments AR et traité.	140
Tableau III-4 : Évolution du pH, de l'humidité relative et de la prise de masse du sédiment traité durant la carbonatation.....	158
Tableau IV-1 : Description des mots-clefs du logiciel PhreeqC utilisés dans cette étude	172
Tableau IV-2 : Relation entre la constante d'équilibre (K_i), le produit d'activité ionique (IAP) et l'indice de saturation (SI) (<i>Zhu et Anderson, 2002</i>) lorsque la réaction est écrite dans le sens de la dissolution	177
Tableau IV-3 : Réaction et constante de dissolution/précipitation des différentes espèces minérales utilisées pour la modélisation du sédiment traité ; K_s : constante de solubilité ..	180
Tableau IV-4 : Définition et réactivité de la substance adsorbante.....	183
Tableau IV-5 : Assemblage minéralogique du sédiment traité.....	184

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Représentation schématique des différents « constituants » de la matrice d'étude	10
Figure I-2 : Principaux mécanismes d'oxydo-réduction ayant lieu lors de la minéralisation de la matière organique, adapté de (Billon, 2001)	13
Figure I-3 : Représentation imagée des différentes fractions constitutives d'un sédiment adapté de (Rusch, 2010).....	25
Figure I-4 : Représentation des différentes structures rencontrées dans les argiles (Lions, 2004).....	28
Figure I-5 : Fractionnement de la MON en fonction de la taille et de la masse moléculaire (Scribe et Irace, 1997).....	34
Figure I-6 : Représentation schématique d'un système d'échange eau - sédiment (Serpaud et al., 1994).....	44
Figure I-7 : Ligands organiques mono-dentés et poly-dentés (Caudron, 2004)	48
Figure I-8 : Principe du four à ciment adapté de (Boeraeve, 2011)	56
Figure II-1 : Photo prise lors de la mise en œuvre de la chaux dans le sédiment.....	74
Figure II-2 : Photo prise lors du séchage de la gâchée	74
Figure II-3 : Définition des angles dans la géométrie de Bragg-Brentano	80
Figure II-4 : Dispositif expérimental et schéma détaillant les éléments composant le calorimètre LABSYS (d'après SETARAM) (Kim, 2010).....	87
Figure II-5 : Détermination de la matrice des coefficients de corrélation à partir d'un tableau de données	90
Figure II-6 : Représentation graphique du nuage des variables en 3D puis en 2D (cercle de corrélation) (Charpentier, 2009)	92
Figure II-7 : Fractionnement granulométrique cumulé des 3 sédiments (Brut, AR et traité) .	93
Figure II-8 : Fractionnement granulométrique volumique des différentes fractions du sédiment brut.....	94
Figure II-9 : Fractionnement granulométrique volumique des différentes fractions du sédiment traité.....	95
Figure II-10 : Répartition de trois éléments majeurs (Ca, S et Fe) dans les différentes fractions granulométriques des sédiments brut, AR et traité	98
Figure II-11 : Répartition des trois polluants cibles (Cu, Pb et Zn) dans les différentes fractions granulométriques des sédiments brut, AR et traité	98

Figure II-12 : ACP des données du contenu total sur l'ensemble des différentes fractions granulométriques des trois sédiments	100
Figure II-13 : Diffractogrammes de la fraction granulométrique 0 – 2 mm pour les sédiments (brut, AR et traité)	101
Figure II-14 : Image optique du sédiment traité (fraction 160 μm – 1 mm).....	105
Figure II-15 : Cartographie X des répartitions élémentaires de la fraction de 160 μm – 1 mm du sédiment traité par microfluorescence X.....	105
Figure II-16 : A) Image composite RVB – Association entre Ca, S et Cu – B) Image composite RVB – Association entre Fe, S et Cu – C) Image composite RVB – Association entre Fe, S et Zn	106
Figure II-17 : Image optique du sédiment traité – A: oxyde de fer – B - C : pyrite	106
Figure II-18 : Image électronique de la pyrite présente dans le sédiment traité	107
Figure II-19 : Courbes ATG/ACD du sédiment traité (avec déshydratation préalable) sous atmosphère oxydante (Air) et inerte (N_2)	109
Figure II-20 : Courbes ATG/ACD de la matrice « neutre » sous atmosphère oxydante (Air) et du sédiment traité sous atmosphère inerte (N_2)	110
Figure II-21 : Courbe ATG/ACD des sédiments AR et traité entre 180 et 560 $^{\circ}\text{C}$ sous atmosphère oxydante (Air)	111
Figure II-22 : Exploitation quantitative des courbes ATG/ACD du sédiment traité sous atmosphère oxydante (Air)	112
Figure III-1 : Principales étapes de la démarche expérimentale.....	120
Figure III-2 : Schéma du pilote de carbonatation (DME : débitmètre massique à l'entrée, DMS : débitmètre massique à la sortie).....	131
Figure III-3 : Photographie du pilote de carbonatation	132
Figure III-4 : Résultats des extractions séquentielles pour le sédiment traité.....	134
Figure III-5 : Résultats des extractions séquentielles pour le sédiment AR.....	135
Figure III-6 : Comportement à la lixiviation des espèces chimiques présentes dans le sédiment traité.....	139
Figure III-7 : Courbe de neutralisation acido-basique des sédiments AR et traité	142
Figure III-8 : Mobilisation du calcium en fonction du pH pour les sédiments AR et traité....	144
Figure III-9 : Mobilisation de carbone organique dissous en fonction du pH.....	144
Figure III-10 : Mobilisation de carbone inorganique total en fonction du pH.....	145
Figure III-11 : Solubilisation des sulfates en fonction du pH.....	146
Figure III-12 : Solubilisation des chlorures en fonction du pH	147
Figure III-13 : Solubilisation du fer en fonction du pH	149
Figure III-14 : Solubilisation du cuivre en fonction du pH	150
Figure III-15 : Solubilisation du plomb en fonction du pH	151

Figure III-16 : Solubilisation du zinc en fonction du pH.....	151
Figure III-17 : Courbe de neutralisation acide (A) et courbes d'analyse différentielle de l'ANC et de l'évolution de la conductivité (B) obtenues à partir du sédiment traité	153
Figure III-18 : Courbe de neutralisation acide (A) et courbe d'analyse différentielle de l'ANC (B) d'un ciment de Portland (<i>Glass et Buenfeld, 1999</i>).....	153
Figure III-19 : Solubilisation des sulfates et du silicium dans le cadre de la dissolution sélective du sédiment traité.....	154
Figure III-20 : Évolution des débits d'entrée et de sortie du CO ₂ en fonction du temps.....	155
Figure III-21 : Courbe de neutralisation acido-basique des sédiments AR, traité et carbonaté.	160
Figure III-22 : Solubilisation du calcium en fonction du pH pour les sédiments AR, traité et carbonaté	161
Figure III-23 : Mobilisation du carbone organique dissous (COD) en fonction du pH pour les sédiments AR, traité et carbonaté	161
Figure III-24 : Cercles de corrélations du sédiment AR (A) et sédiment carbonaté (B), projection des treize variables sur les axes factoriels 1 – 2.....	163
Figure III-25 : Cercle de corrélation du sédiment traité, projection des treize variables sur les axes factoriels 1 – 2.....	165
Figure IV-1 : Évolution du pH expérimental (▪) et simulé (-) lors du test ANC en fonction de la quantité de protons ajoutés.....	186
Figure IV-2 : Évolution de la mobilisation du calcium expérimentale (▪) et simulée (-) et de la dissolution chimique de la calcite (CaCO ₃) et des CSH en fonction du pH lors du test ANC .	187
Figure IV-3 : Évolution de la mobilisation du soufre expérimentale (▪) et simulée (-) et de la dissolution chimique du gypse (CaSO ₄ .2H ₂ O) et de l'ettringite (Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O) en fonction du pH lors du test ANC.....	188
Figure IV-4 : Évolution de la mobilisation du fer expérimentale (▪) et simulée (-) et de la dissolution chimique de l'hydroxyde de fer (Fe(OH) ₃) et de la pyrite (FeS ₂) en fonction du pH lors du test ANC.....	189
Figure IV-5 : Évolution de la mobilisation du cuivre expérimentale (▪)et simulés (-) et de la dissolution chimique de l'atacamite (Cu ₄ (OH) ₆ Cl ₂) et de la malachite (Cu ₂ (OH) ₂ (CO ₃)) en fonction du pH lors du test ANC – sans adsorption (A et C) et avec adsorption (B et D) – LDD : Limite de détection	190
Figure IV-6 : Évolution de la mobilisation du zinc expérimentale (▪) et simulée (-) et de la dissolution chimique de l'hydroxyde de zinc (Zn(OH) ₂) en fonction du pH lors du test ANC – sans adsorption (A et C) et avec adsorption (B et D) – LDD : Limite de détection	191
Figure IV-7 : Évolution de la mobilisation du plomb expérimentale (▪) et simulée (-) et de la dissolution chimique de l'hinsdalite (PbAl ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆) et de l'hydroxyde de plomb	

(Pb(OH)₂) en fonction du pH lors du test ANC – sans adsorption (A) et avec adsorption (B) –
LDD : Limite de détection 192

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACD / DSC	Analyse Calorimétrique différentielle
ACP	Analyse en composantes principales
AF	Acide Fulvique
AFNOR	Association Française de NORmalisation
AH	Acide Humique
ANR	Agence National de la Recherche
ATG	Analyse Thermogravimétrique
AVS	Acid Volatile Sulfides
BCR	Community Bureau of Reference
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
BTP	Bâtiment et Travaux Publics
CAH	Aluminate de Calcium Hydraté
CEC	Capacité d'échange Cationique
CEREGE	Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement
CETMEF	Centre d'Etudes Techniques Maritimes Et Fluviales
COD	Carbone Organique Dissous
COP	Carbone Organique Particulaire
COT	Carbone Organique Total
CRS	Chromium Reducible Sulfur
CSH	Silicate de Calcium Hydraté
CT	Carbone Total
DME	Débitmètre Massique d'Entrée
DMS	Débitmètre Massique de Sortie
DRX	Diffraction des Rayons X
DTG	Dérivé Thermogravimétrique
EDTA	Acide Éthylène Diamine Tétra Acétique
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction
ENTPE	École Nationale des Travaux Publics de l'État
ETM	Éléments Traces Minéraux
GÉODE	Groupe d'Études et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
Hr	Humidité relative

ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP	Inductively Coupled Plasma
IFREMER	Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
IR	InfraRouge
L/S	Liquide/Solide
LDD / LD	Limite De Détection
LGCIE	Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale
LSE	Laboratoire des Sciences de l'Environnement
NTA	Acide NitrotriAcétique
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MES	Matières En Suspension
MIOM	Mâchefer d'Incinération des Ordures Ménagères
MO	Matière Organique
MOC	Matière Organique Colloïdale
MOD	Matière Organique Dissous
MON	Matière Organique Naturelle
MOP	Matière Organique Particulaire
MS	Matière Sèche
OES	Optical Emission Spectrometry
PCB	PolyChloroBiphényles
PCN	Point de Charge Nulle
PDF	Power Diffraction File
pH	Potentiel Hydrogène
POLDEN	POLLution, Déchets et ENvironnement
PRECODD	Programme de Recherche sur les Ecotechnologies et le Développement Durable
PVC	PolyVinyl Chloride
REFIOM	Résidu d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères
SAH	Silicates d'Aluminium Hydratés
SEDiGEST	Gestion des Sédiments de dragages des ports
SEDIMARD	Projet de recherche sur le traitement des sédiments marins
SH	Substance Humique
TBT	TriButylTin
TC	Contenu Total
URSTM	Unité de Recherche et Service en Technologie Minérale
USGS	United States Geological Survey

LISTE DES ESPÈCES MINÉRALES

Alamosite	PbSiO_3
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Alite (C_3S)	$(\text{CaO})_3.\text{SiO}_2$
Anglésite	PbSO_4
Anorthite	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8$
Antlerite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$
Aragonite	CaCO_3
Atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Augite	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$
Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Bélite (C_2S)	$(\text{CaO})_2.\text{SiO}_2$
Blende	ZnS
Bornite	Cu_5FeS_4
Brochantite	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$
Calcite	CaCO_3
Célite (C_3A)	$(\text{CaO})_3.\text{Al}_2\text{O}_3$
Cérusite	PbCO_3
Chalcanthite	$\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$
Chalcocite	Cu_2S
Chalcopyrite	CuFeS_2
Chlorite	$(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Chrysocolle	$\text{CuSiO}_3.5\text{H}_2\text{O}$
Clinochlore	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Cotunnite	PbCl_2
Cubanite	CuFe_2S_3
Cuprite	Cu_2O
Covellite	CuS
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}.26\text{H}_2\text{O}$
Ferrite (C_4AF)	$(\text{CaO})_4.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$
Gypse	$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$
Halite	NaCl
Hydrocérusite	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Hydroxyde de cuivre	$\text{Cu}(\text{OH})_2$

Hydroxyde de plomb	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
Hydroxyde de zinc	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
Hydrozincate	$\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hydrozincite	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Lanarkite	$\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$
Litharge	PbO
Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Massicot	$\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{amorphe})}$
Microcline	$\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Nitrate de plomb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
Paralaurionite	PbClOH
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Pyrite	FeS_2
Pyrrhotite	Fe_{1-x}S
Quartz	SiO_2
Rutile	TiO_2
Sidérite	FeCO_3
Siderotil	$\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Smithsonite	ZnCO_3
Sphalérite	ZnS
Sulfate de cuivre basique	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
Sulfate de cuivre monohydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sulfate de zinc	ZnSO_4
Orthoclase	KAlSi_3O_8
Ténorite	CuO
Wurtzite	ZnS
Zincite	ZnO

Introduction

Introduction

La croissance rapide du commerce mondial par les voies maritimes a entraîné, au cours des siècles, la transformation et le développement des ports côtiers. À partir du XX^{ème} siècle, les ports de plaisance ont proliféré le long des côtes des pays développés et les ports de commerce sont devenus d'immenses complexes industriels répondant aux exigences croissantes de la société. Ce développement rapide a engendré des problèmes, aussi bien au niveau technologique qu'au niveau environnemental. Les gestionnaires des ports ont ainsi été rapidement confrontés à l'envasement et à l'ensablement, rendant indispensables les opérations de dragage. Le volume total de sédiments marins dragués en France (DOM TOM compris) représentait en 2008, un total de 37,4 Mm³ (**Raujouan et Le Guyader, 2010**). Si le dragage des ports constitue un enjeu économique fort, la gestion des sédiments extraits soulève des problèmes environnementaux majeurs. L'arrêté du 14 juin 2000 prévoit notamment l'interdiction du rejet en mer des sédiments dragués contaminés (**GÉODE, 2000 ; IFREMER, 2008**). Cette réglementation a ainsi entraîné la suspension et le report d'opérations de dragage car les niveaux de contamination inorganique et/ou organique des sédiments à draguer dépassaient les seuils définis par l'arrêté. Ce « stock » de sédiment, qui devra impérativement être dragué, dans les dix ans à venir, est estimé à environ 10 millions de tonnes (**Moretto et Perrodin, 2011**). Afin que les opérations de dragage puissent reprendre, les gestionnaires des ports doivent trouver des réponses à la question du devenir des sédiments dragués contaminés. Toutefois, il existe à ce jour très peu de filières de traitement adaptées sur le plan économique et sur le plan des volumes traitables, c'est-à-dire susceptibles d'absorber en moyenne 30 000 m³ de sédiment par an (**Moretto et Perrodin, 2011**). Il devient nécessaire et urgent d'apporter des solutions adaptées et respectueuses des fondements du développement durable, pour la gestion des sédiments de dragage contaminés, qui aujourd'hui sont quasiment orphelins de filières de traitement et de valorisation.

Dans ce contexte, le Conseil Général du Var a lancé en 2002 un projet de recherche, dans le but de mettre au point un schéma de gestion environnementale des sédiments dragués, en partenariat avec les différentes autorités portuaires et un groupe de pilotage scientifique spécialisé dans les sédiments. Pendant 5 ans, le programme de recherche SEDIMARD (Projet de recherche sur le traitement des sédiments marins) a expérimenté différents procédés de traitement et de prétraitement (compostage, calcination, stabilisation/solidification, etc.) sur un large éventail de sédiments portuaires, représentatif de la variabilité de ces matrices

(Grosdemange et al., 2008), afin d'améliorer la qualité intrinsèque des sédiments étudiés. Un autre axe de ce travail a été l'identification de filières de valorisation potentielles. L'analyse des nombreux résultats obtenus a permis dans un premier temps, d'optimiser et de fiabiliser les traitements étudiés **(Sannier et al., 2008)**, et dans un second temps, d'envisager un scénario de remblaiement de cavités terrestres comme une filière de valorisation. Adaptée sur le plan technique et économique, cette filière offre également des capacités suffisantes pour gérer les importants volumes de sédiments dragués **(Moretto et Perrodin, 2011)**.

L'évaluation de cette nouvelle filière de valorisation de sédiments traités a été entreprise dans le cadre du programme de recherche SEDiGEST (gestion durable des sédiments de dragage de port), financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) (2007-2011). Les sept partenaires de ce programme (ENTPE, INSA de Lyon, BRGM, INSAVALOR POLDEN, INERIS, IN VIVO Environnement, CETMEF) ont élaboré conjointement une méthodologie d'évaluation des risques écologiques et écotoxicologiques associés aux remblaiements de cavités terrestres et l'ont appliquée à trois matrices sédimentaires, dont la formulation est issue du programme SEDIMARD. Ces matrices ont été choisies pour leur complémentarité, tant au niveau de leurs compositions qu'au niveau des traitements qui leur avaient été appliqués. La contribution du LGCIE, en association avec INSAVALOR POLDEN et l'ENTPE a consisté plus spécifiquement en l'évaluation des expositions des écosystèmes, à travers l'étude des émissions des trois matrices à l'échelle du laboratoire et à la modélisation des flux émis. Ce mémoire de thèse porte sur la caractérisation d'une des trois matrices du programme, correspondant à un sédiment portuaire traité aux liants hydrauliques, dans le but d'évaluer et de comprendre la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Quatre objectifs majeurs ont été poursuivis :

- ❖ la caractérisation de la matrice solide ;
- ❖ l'évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques présents et plus spécifiquement du cuivre, du plomb et du zinc (polluants majeurs de la matrice d'étude) ;
- ❖ l'identification des principales espèces minérales et organiques influençant la mobilité et la rétention de ces mêmes polluants inorganiques ;
- ❖ l'élaboration d'un assemblage minéralogique cohérent à partir des trois premiers objectifs pour modéliser le comportement à la lixiviation du sédiment étudié à l'aide du logiciel géochimique Phreeqc.

Afin de satisfaire ces objectifs, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres.

L'étude bibliographique qui fait l'objet du premier chapitre de ce document, permettra de mettre en évidence l'étendue et la complexité des phénomènes bio-physico-chimiques intervenant dans les sédiments marins.

Les techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser la matrice solide ainsi que les résultats expérimentaux obtenus font l'objet d'une seconde partie. L'objectif est d'étudier la composition de la matrice d'étude par identification et quantification des espèces minérales, des éléments majeurs ainsi que des éléments traces présents dans les différentes fractions granulométriques. Cette caractérisation permet d'apprécier la nature et la complexité du sédiment traité étudié.

Afin d'évaluer la mobilité potentielle du cuivre, du plomb et du zinc, une méthodologie basée sur différents tests de lixiviation a été conduite sur la matrice sédimentaire à trois stades « d'évolution ». Les procédures employées ainsi que les résultats de cette investigation sont présentés et comparés dans le troisième chapitre.

Enfin, la quatrième partie est dédiée à la modélisation du comportement à la lixiviation de la matrice d'étude, développée à l'aide du logiciel géochimique PhreeqC. Cette partie présente tout d'abord la démarche suivie pour l'élaboration de l'assemblage minéralogique (nature et teneur des espèces minérales présentes ou susceptibles de précipiter) puis, les résultats du comportement simulé des différentes espèces chimiques du sédiment traité. Cette étude permet non seulement d'enrichir les modèles existants de phénomènes souvent non pris en considération mais aussi de valider les observations faites lors des essais expérimentaux.

Étude bibliographique

Chapitre I : Étude bibliographique

L'objectif principal de ces travaux de recherche est d'évaluer la mobilité potentielle des polluants inorganiques présents dans un sédiment marin traité aux liants hydrauliques. Dans ce but, il est primordial d'avoir une bonne connaissance de la matrice d'étude. L'étude bibliographique a donc été orientée en ce sens.

La complexité de cette étude réside en plusieurs points. Tout d'abord, de par leur origine et leur nature, les sédiments sont le siège de nombreuses réactions d'échange et de transformation à plus ou moins long terme. En effet, selon les espèces minérales présentes, le type de Matière Organique (MO), la population de micro-organismes pouvant induire la formation de sulfures tels que la pyrite, le comportement des sédiments se verra modifié. Les sédiments sont ainsi dans leur milieu naturel, le siège de nombreuses réactions d'échange et de transformation à plus ou moins long terme. En second lieu, la mise à l'air du sédiment entraîne par son oxydation, un changement de comportement des espèces minérales, de la MO et des micro-organismes qui peuvent jouer un rôle dans la mobilisation des Éléments Traces Minéraux (ETM). Pour finir, l'ajout de liants hydrauliques tels que la chaux et le ciment, lors d'un processus de stabilisation et de solidification, entraîne des changements significatifs sur la nature même du matériau « initial ». Ces changements se traduisent entre autres par une élévation du pH (Potentiel Hydrogène) ainsi que par la formation de nouvelles espèces minérales.

Étant donné qu'il est difficile de mettre en évidence et de quantifier les divers changements bio-physico-chimiques subis par la matrice initiale, il est nécessaire de faire un état de l'art sur les différents « constituants » de la matrice d'étude ainsi que sur leurs réactivités. La Figure I-1 met en évidence les différents constituants de la matrice d'étude connus, a priori, qui ont permis d'orienter cette étude bibliographique.

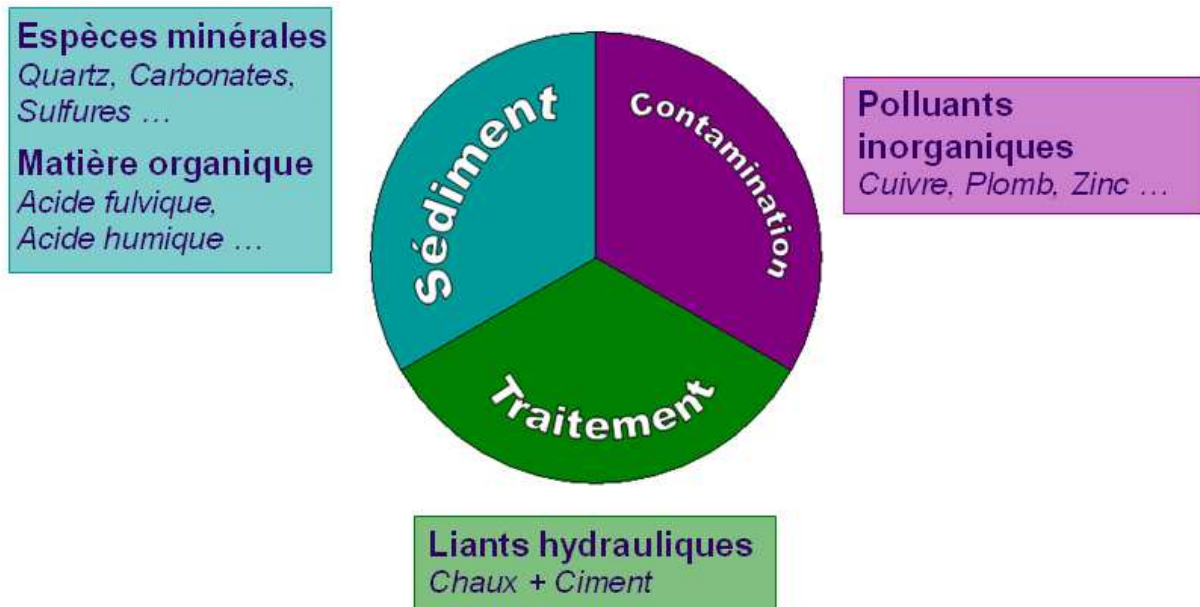


Figure I-1 : Représentation schématique des différents « constituants » de la matrice d'étude

Ce chapitre bibliographique est divisé en sept parties. La première partie est axée, de manière générale, sur les problématiques environnementales liées à la gestion des sédiments marins contaminés. Les parties deux, trois et quatre présentent les sédiments, la MO et les ETM, respectivement. La partie cinq évoque les processus bio-physico-chimiques intervenant dans la mobilité des ETM. La partie six fait état des procédés de stabilisation et de solidification par liants hydrauliques. Enfin, la dernière partie développe l'influence des interactions entre les différents constituants de la matrice d'étude.

I. Problématiques environnementales liées à la gestion de sédiments marins contaminés

Cette première partie bibliographique s'intéresse aux problématiques environnementales liées à la gestion des sédiments marins contaminés. Cette partie permet d'appréhender plus précisément ce qu'est un sédiment, quels sont les enjeux liés aux dragages des ports, quels sont les problèmes liés à la gestion des sédiments notamment au niveau de la réglementation. Cette partie permet également d'aborder et de décrire les différentes filières de traitement et de valorisation envisageables.

1.1. Définition, origine, formation et diagenèse des sédiments marins

Les sédiments sont définis comme des dépôts continentaux ou marins constitués de particules qui proviennent de l'altération ou de la désagrégation des roches préexistantes et de la précipitation de matières en suspension qui transitent dans la colonne d'eau (**Lesven, 2008 ; Ramarosan, 2008 ; Scordia, 2008**). Les particules qui composent les sédiments sont plus ou moins grosses et sont constituées de composés organiques et inorganiques provenant de quatre sources distinctes (**Schneider, 2001**) :

- une source **terrigène**, signifiant que les particules proviennent de l'érosion des terres émergées. Cette source est enrichie par divers apports tels que les apports éoliens, volcaniques, glaciaires, sans oublier les apports fluviaux et/ou de ruissellement qui constituent à eux seuls l'apport cumulé le plus important. Dans le cas des sédiments marins, l'apport lié à l'érosion propre des côtes doit être pris en considération ;
- une source **endogène**, désignant les particules qui proviennent du bassin de sédimentation comme les débris de macrophytes (plantes aquatiques, microphytes) ou encore les fragments de coquilles des organismes ;
- une source liée à la **néoformation**, correspondant aux phénomènes d'altération, de transferts et de précipitations qui peuvent se produire dans le bassin de sédimentation ou à l'intérieur du sédiment durant la diagenèse¹ ;

¹ Diagenèse : Processus de consolidation des sédiments, s'étendant depuis leur dépôt jusqu'au moment où ils sont transformés en une roche dure

- une source **anthropique** qui peut être *ex situ* et *in situ*. Dans le premier cas, elle regroupe tous les rejets agricoles, industriels et domestiques qui se retrouvent dans les apports fluviaux. Ce fractionnement est riche en MO, en nutriments, et en micropolluants. Il peut également apporter des matières en suspension. Dans le second cas, elle englobe toutes les activités humaines et industrielles portuaires (chargement de marchandise, pêche, ravitaillement en carburant, entretien du matériel de navigation). Généralement, cette dernière source est fortement contaminée, ce qui conduit à l'augmentation du taux de sédimentation.

La composition chimique d'un sédiment est propre à son environnement et aux sources émettrices à proximité de la zone de dépôt. Toutefois, les particules qui composent le sédiment vont également subir et/ou induire des transformations bio-géochimiques qui vont conduire dans un premier temps à des modifications de composition physico-chimique et dans un second temps à la formation de roche sédimentaire (**Zhou, 2009**). Ces transformations, autrement appelées les processus de diagenèse, sont complexes et variées (**Gabelle, 2006**). Il existe deux types de diagenèse : la diagenèse précoce et la diagenèse tardive.

La diagenèse précoce (**Billon, 2001 ; Lesven, 2008**) regroupe l'ensemble des processus bio-géochimiques qui vont interagir avec les particules qui sédimentent. Ces processus sont gouvernés de manière prépondérante par la minéralisation de la MO dans la colonne sédimentaire. En effet, après enfouissement de la MO dans les sédiments, celle-ci va subir une dégradation progressive à travers une cascade de réactions d'oxydo-réduction contrôlées principalement par l'activité bactérienne (**Billon, 2001**). Ces réactions s'ordonnent en fonction de la disponibilité des oxydants et de leurs potentiels d'oxydo-réduction. Les différentes espèces qui vont alors successivement se réduire sont le dioxygène dissous, les nitrates, les oxydes et hydroxydes de manganèse, les oxydes et hydroxydes de fer et finalement les sulfates selon le mécanisme présenté sur la Figure I-2.

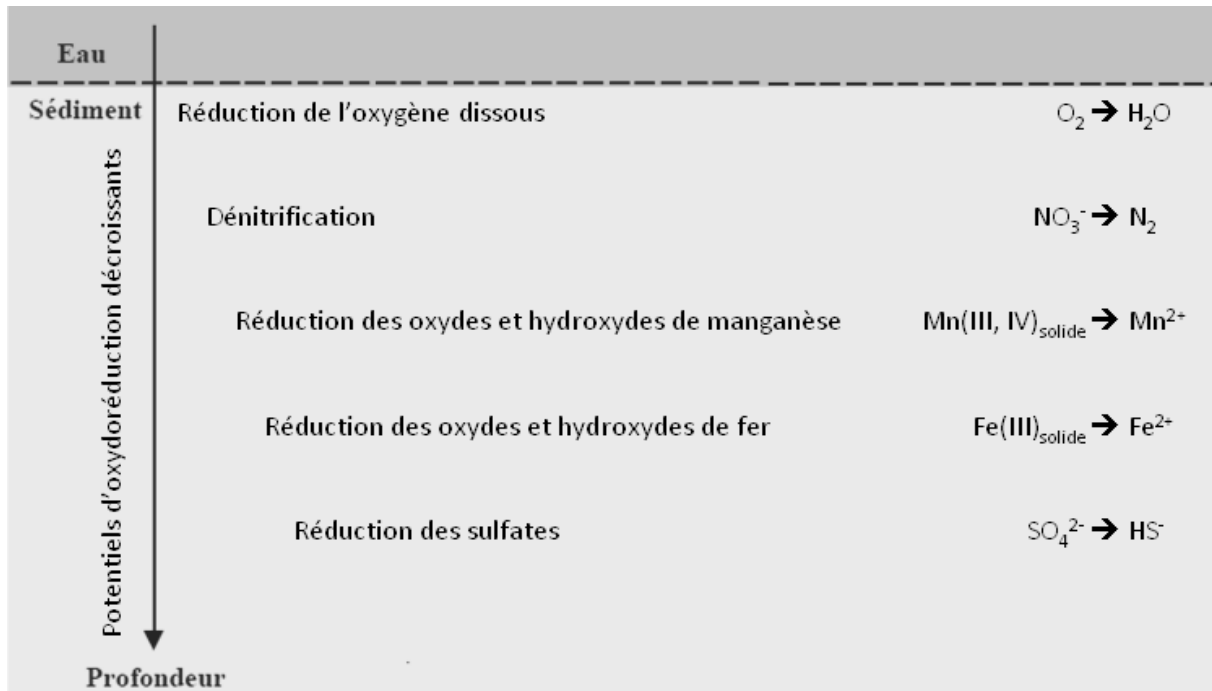


Figure I-2 : Principaux mécanismes d'oxydo-réduction ayant lieu lors de la minéralisation de la matière organique, adapté de (Billon, 2001)

La diagenèse tardive regroupe l'ensemble des processus physico-chimiques qui vont conduire à la formation de roche sédimentaire. Celle-ci est dominée principalement par deux phénomènes successifs physique et chimique, respectivement nommés la compaction et la cimentation. La compaction est induite par l'accumulation de particules à l'interface eau-sédiment. Le poids cumulé des particules va peu à peu chasser l'eau interstitielle présente dans les couches profondes du bassin de sédimentation, favorisant ainsi le contact entre les différentes particules. La cimentation est, quant à elle, induite par la précipitation de certains minéraux en état de sursaturation, qui vont contribuer à la formation d'un ciment entre les particules (Billon, 2001 ; Gabelle, 2006).

1.2. La problématique et la gestion des sédiments portuaires

L'architecture des ports industriels ou de plaisances est pensée de manière à satisfaire à leur fonction première qui est l'amarrage des bateaux. Afin que l'amarrage des bateaux se fasse en toute sécurité, le port protège ces derniers des vents, des courants et des tempêtes. À l'abri des remous et des vagues, les bassins portuaires sont similaires à des zones de stagnation. De ce fait, ces zones calmes connaissent naturellement des problèmes de sédimentation. Le dragage est à ce jour le seul procédé qui permet à moyen terme de remédier à ce problème.

Le dragage est donc une activité vitale permettant l'entretien des bassins portuaires, des estuaires et des chenaux d'accès aux ports. Pour cela, il doit être répété de façon régulière afin de faciliter la navigation des bateaux et d'éviter qu'ils talonnent le fond de la mer. Néanmoins, la gestion des sédiments doit se faire de façon rationnelle et mesurée en intégrant les coûts économiques, sociaux et environnementaux liés à de telles pratiques.

En 2008, le volume total de sédiments dragués en France (métropolitaine et Outre-Mer compris) représentait 37,4 Mm³, soit une légère augmentation de 5 % par rapport au volume enregistré en 2007 (**Raujouan et Le Guyader, 2010**). Les sept principaux ports maritimes et estuariens français (Dunkerque, Le Havre, Rouen, Nantes, La Rochelle, Bordeaux et Marseille) comptabilisent à eux seuls 29,9 Mm³, soit près de 80 % du volume total (**Raujouan et Le Guyader, 2010**). La pratique la plus répandue pour l'évacuation des déblais de dragage reste, encore aujourd'hui, l'immersion en pleine mer et en zone estuarienne (clapage) pour des raisons pratiques et financières selon la façade maritime. Ce mode de gestion représente entre 60 et 90 % du volume de sédiments immergés, soit 22 à 33 Mm³. Toutefois, il existe d'autres pratiques telles que le rechargement des plages (entre 0,7 et 11 Mm³) ou encore le dépôt à terre (entre 1,4 et 5,2 Mm³) (**Raujouan et Le Guyader, 2010**). Face aux nouvelles réglementations sur la gestion des sédiments contaminés et compte tenu du volume important que représente le gisement de sédiments pollués dragués (environ 10 millions de m³), une évaluation des risques environnementaux est devenue nécessaire pour contrôler le rejet en mer systématique et orienter ces matériaux vers des filières de traitement ou de valorisation adéquates. Cependant, la question du sort des sédiments trop pollués pour être ré-immergés ou épandus reste en suspens.

1.3. Réglementation relative à la gestion des sédiments

1.3.1. La notion de déchet appliquée aux sédiments

Les dispositions législatives concernant le droit de l'environnement ont été regroupées sous la forme d'articles numérotés et répartis de façon structurée, au sein d'un même ouvrage officiel nommé « le code de l'environnement ».

Selon l'article L 541-1 du Code de l'Environnement, est considéré comme un déchet, « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » (Art.L.541-1.-II). Et selon ce même article, est défini comme déchet ultime, tout matériau « résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus

susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux » (Art.L.541-1.-III).

Bien que les activités de dragage visent à rétablir un libre écoulement et à retrouver une hauteur d'eau initiale (**Agostini, 2006**), les sédiments qui en sont issus (sous-produits) sont généralement destinés à l'abandon et sont donc considérés comme des déchets (**Kribi, 2005**). Néanmoins, le statut de déchet n'exclut pas une future utilisation voir même une vente à titre onéreux (**Kribi, 2005**). En effet, si le sédiment subit un traitement, il se peut que la totalité de la matrice ou qu'une partie extraite deviennent alors utilisable, dans ce cas le terme « déchet » sera révisé pour que le matériau final (sédiment traité) soit considéré comme un produit.

I.3.2. Réglementation et évaluation de la dangerosité

Le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets attribue un code à chaque type de déchet en reprenant la nomenclature européenne. Les sédiments sont répertoriés sous la rubrique 17 05 05* qui concerne les boues de dragage contenant des substances dangereuses ou dans la rubrique 17 06 06 attachée aux boues de dragage qui ne sont pas rattachées à la rubrique 17 05 05* (l'astérisque codifie qu'il s'agit d'un déchet dangereux).

Afin de déterminer dans quelle rubrique se trouve le déchet, il convient d'apprécier son caractère dangereux à l'aide des 14 critères de dangerosité (H1 à H14) définis dans l'Annexe 1 du décret n°2002-540 du 18 avril 2002. Tous les critères ne sont pas nécessairement adaptés à la gestion des sédiments, comme le critère H1 relatif aux risques explosifs (substances et préparations pouvant exploser sous l'effet de la flamme ou qui sont plus sensibles aux chocs ou aux frottements que le dinitrobenzène) ou encore le critère H3-B relatif aux risques d'inflammabilités (substances et préparations liquides, dont le point d'éclair est égal ou supérieur à 21 °C et inférieur ou égal à 55 °C). Parmi les 14 critères de dangerosité, seul le critère H14 relatif à l'écotoxicité semble être déterminant dans la gestion des sédiments issus du dragage des ports. En effet, il permet d'identifier « les substances et les préparations qui présentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement ». Cependant, le décret est régulièrement décrié en raison de l'absence de seuils réglementaires et de méthodes permettant la définition et l'attribution des critères H1, H2, H9, H13 et H14. Différentes réflexions et études ont été menées dans le but d'évaluer le critère H14 qui génère à lui seul

environ 80 % des attributions de l'appellation « déchet dangereux », alors qu'il n'existe officiellement aucune réglementation (**Bazin et al., 2008**).

L'immersion des sédiments en mer est aujourd'hui réglementée par l'arrêté du 09 août 2006 qui définit des valeurs seuils N1 et N2 (dites seuils géode) à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux. Les niveaux mentionnés dans cet arrêté font référence aux niveaux d'impact potentiel des sédiments destinés à être immergés, sur le milieu naturel. Les conditions d'utilisation de ces seuils sont définies et stipulées dans la circulaire jointe à l'arrêté du 14 juin 2000 (**Alzieu et al., 1999 ; GÉODE, 2000 ; Kribi, 2005 ; Agostini, 2006 ; Butruille, 2007 ; IFREMER, 2008**) :

- si les teneurs des éléments en présence sont inférieures à leur valeur seuil N1, l'impact potentiel sera jugé comme neutre voire négligeable car les teneurs seront comparables au bruit de fond environnemental. Les sédiments seront donc dans la plupart des cas immergés en mer ;
- si les teneurs sont comprises entre le niveau N1 et le niveau N2, des études complémentaires pourraient s'avérer nécessaire afin d'estimer le degré de dépassement du niveau N1 et les risques encourus par le projet considéré. De façon générale, l'investigation complémentaire doit être proportionnelle à l'importance de l'opération envisagée ;
- si les teneurs sont au-delà du seuil N2, une investigation complémentaire sera exigée car des indices notables laisseront présager un impact potentiel négatif sur l'opération de dragage. De ce fait, une étude portant sur la sensibilité du milieu aux substances concernées, avec au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment et une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu devra être menée. Quoiqu'il en soit, les sédiments dragués devront immédiatement être stockés à terre.

Dans le Tableau I-1, sont référencées les valeurs seuils Géode N1 et N2 propres à certains métaux et métalloïdes. Ces valeurs ont été définies selon la nature des polluants et sont basées sur le traitement statistique des concentrations des différents métaux mesurées lors de campagnes pluriannuelles le long du littoral français (**Clozel-Leloup et Freyssinet, 2003**). Les valeurs seuils Géode N1 et N2 ont été employées au cours de ces travaux afin de déterminer les polluants cibles de notre étude.

Tableau I-1 : Niveau de référence (mg/kg sédiment sec) pour les métaux selon l'arrêté du 14 juin 2000 et l'arrêté du 9 août 2006 (*Ramaroson, 2008 ; Raujouan et Le Guyader, 2010*)

Métaux	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Zn
Niveau 1	25	1,2	90	45	0,4	100	37	276
Niveau 2	50	2,4	180	90	0,8	200	74	552

1.4. Généralités sur les filières de traitement des sédiments

C'est à la fin des années 1980 que les premiers programmes de recherche sur les sédiments pollués apparaissent aux Etats-Unis, au Canada, en Allemagne et aux Pays-Bas. L'analogie importante entre un sol et un sédiment, avec toutefois des particularités propres à chacun d'eux, a permis l'élaboration de procédés relativement proches de ceux employés pour le traitement des sols contaminés. Néanmoins la problématique des sédiments est beaucoup plus complexe, ne serait-ce que par l'origine de la contamination. En effet, il est plus aisé de définir l'origine d'une pollution pour un sol car elle est souvent liée à une ancienne activité industrielle, ou encore à un déversement accidentel. La contamination d'un sédiment résulte généralement d'un brassage de sources (industrielles, urbaines ou agricoles) véhiculées et dispersées par l'eau et les matières en suspension.

La mise en dépôt à terre des sédiments se heurte à la notion de déchet et à la multiplicité des filières de prétraitement et de traitement de ces matériaux (*Kribi, 2005*). Les différentes techniques de traitement développées peuvent être soit employées individuellement soit couplées. Toutefois, elles sont généralement précédées d'un prétraitement (opérations de tri physique - déshydratation) permettant de réduire le volume de sédiments à traiter ou à stoker et/ou de conditionner le sédiment en vue de son traitement ultérieur (*Ramaroson, 2008*).

1.5. Prétraitement des sédiments

1.5.1. Les opérations de tri granulométrique

Il existe plusieurs procédés de tri granulométrique tels que : le cyclonage, l'attrition, la gravimétrie, la séparation magnétique, la flottation, l'électromigration (*Kribi, 2005*). Ces opérations de tri granulométrique permettent de séparer les sables ($\varnothing_{particule} > 63 \mu\text{m}$) des fines ($\varnothing_{particule} < 63 \mu\text{m}$) qui selon la littérature concentrent les métaux lourds via la capacité d'adsorption des argiles (*Cauwenberg et al., 1998 ; Isaure, 2001 ; Clozel et al., 2002*).

L'objectif de ces opérations est donc de réduire les coûts en réduisant le volume à traité à la fraction la plus polluée du sédiment.

I.5.2. Les opérations de déshydratation

Il existe différents procédés de déshydratation, tels que la déshydratation sur terrain (utilisation d'andain), la déshydratation par boudins géotextiles, la déshydratation mécanique (filtre presse) et la déshydratation par ajout de chaux (**Grosdemange, 2005**). Ces opérations permettront toutes d'augmenter la siccité² du sédiment, ce qui facilitera son maniement et augmentera les chances de réussite des traitements (**Grosdemange, 2005**). Cependant, le choix du procédé de déshydratation aura une importance car il influera sur d'autres facteurs. Par exemple, l'utilisation d'andain entraînera une oxydation du milieu avec dégradation du sédiment par des micro-organismes (champignons, bactéries) et l'ajout de chaux participera à la destruction des micro-organismes (augmentation du pH et de la température) et au fractionnement de la MO.

I.6. Traitement des sédiments

Bien que la problématique des sédiments contaminés soit récente et date de la mise en place de l'arrêté du 14 Juin 2000, il existe à ce jour une multitude de techniques de traitement. Certaines d'entre elles sont déjà opérationnelles dans des procédés industriels, d'autres sont, quant à elles, toujours au stade de validation à l'échelle du laboratoire ou d'un pilote. Ces différents traitements peuvent être hiérarchisés en trois catégories (**Kribi, 2005**) :

- **traitement par concentration des polluants** : les polluants sont isolés de la matrice sédimentaire, permettant une décontamination totale ou partielle. Selon la teneur et la localisation des polluants, une séparation granulométrique pourrait être suffisante (prétraitement) ;
- **traitement par dégradation des polluants** : les polluants subissent une dégradation chimique par oxydation ou biologique. La limite d'un tel procédé est qu'il ne peut être utilisé que pour traiter les polluants organiques. Ils peuvent également être détruits par incinération ;
- **traitement par neutralisation des polluants** : les polluants se retrouvent immobilisés soit par l'ajout de liants hydrauliques, soit par vitrification.

² Pourcentage massique de matière sèche

I.6.1. Traitements par concentration des polluants

Traitements physiques

Les procédés de traitements physiques reposent sur la distribution des polluants dans les sédiments. Les polluants contenus dans un sédiment sont distribués de façon hétérogène et sont associés à certaines fractions telles que les fractions fines (argiles), lourdes et légères (MO). Toutefois, la majorité des polluants est souvent liée à la fraction fine (**Cauwenberg et al., 1998 ; Isaure, 2001**). L'objectif de ce type de procédés est donc d'obtenir deux matériaux distincts : un premier matériau représentant un volume important du sédiment traité qui ne contiendra qu'une infime proportion de polluants et un second matériau (résidu) qui renfermera la quasi-totalité des polluants présents initialement dans le sédiment (**Clozel et al., 2002**).

Les principales techniques utilisées au cours des traitements physiques sont les mêmes que celles employées lors des prétraitements. Il s'agit du cyclonage (**Mechaymech, 2002**), de l'attrition (**Pétavy, 2007**), de la gravimétrie (**Houot et Joussement, 1991 ; Alzieu et al., 1999**), de la séparation magnétique (**Gillet, 1991**), de la flottation (**Barbery, 1981**) et de l'électromigration (**Benamar et al., 2007**). Ces techniques sont parfaitement décrites dans la littérature (**Mechaymech, 2002 ; Kribi, 2005**) et de ce fait ne seront pas présentées dans ce manuscrit.

Traitements biologiques

Les traitements biologiques consistent à utiliser soit la capacité de certains micro-organismes à dégrader la MO ou à oxyder les sulfures métalliques, soit la capacité de certaines plantes à accumuler les polluants inorganiques. Deux techniques sont principalement employées au cours des traitements biologiques. Il s'agit de la biolixiviation et de la bioaccumulation (**Mechaymech, 2002**).

Le principe de la biolixiviation est pratiquement le même que celui de la lixiviation chimique, sauf que le milieu acide est contrôlé par des bactéries ou des champignons (abaissement du pH jusqu'à pH 4) (**Mechaymech, 2002**). Le choix des micro-organismes dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la teneur en carbone ou encore la température. L'infiltration de la solution lixiviante dans le sédiment va permettre de disperser les bactéries mais également de mobiliser les métaux lourds présents dans la fraction soluble (lixiviation directe). En milieu aérobie, l'activité bactérienne permettra soit de minéraliser la MO soit d'oxyder les

sulfures métalliques en sulfates solubles ce qui conduira à la mobilisation des métaux lourds (lixiviation indirecte) (**Benmoussa et al., 1994**). Après traitement, le lixiviat est récupéré afin qu'il soit traité et recyclé.

Le principe de la bioaccumulation repose sur la capacité de certaines plantes telles que la jacinthe d'eau, le tournesol ou les herbes grasses, à concentrer et à accumuler par absorption ou par rétention les métaux lourds (**Mechaymech, 2002 ; Kribi, 2005**). Pour ce faire, les plantes sont directement plantées sur les matériaux pollués. La récolte des plantes permettra d'éliminer les polluants piégés dans les biomasses. Les plantes seront par la suite séchées et incinérées afin que les métaux puissent être récupérés dans les déchets ultimes de l'incinération.

Traitements chimiques

Les procédés de traitements chimiques sont multiples et reposent sur les interactions physico-chimiques entre une solution extractante et les polluants. Les polluants inorganiques peuvent être extraits par mise en solution via des extractions par lixiviation ou des extractions par complexation. Concernant les polluants organiques, ils peuvent être extraits par mise en solution via des extractions par solvant.

Les extractions par lixiviation consistent à mettre en solution, sous forme ionique, les métaux lourds (**Alzieu et al., 1999 ; Clozel et al., 2002 ; Mechaymech, 2002 ; Kribi, 2005**). Selon la nature du matériau pollué et des polluants présents, soit une solution lixiviante acide (HCl, H₂SO₄, HNO₃), soit une solution lixiviante basique (Na₂CO₃, NaOH) sera employée. Quelle que soit la solution lixiviante utilisée, le but premier sera d'attaquer les phases porteuses des polluants. L'attaque des phases porteuses induira la mise en solution sous forme ionique des polluants. Après décantation, filtration ou centrifugation, la solution lixiviante polluée extraite fait généralement l'objet d'un traitement d'épuration par précipitation des polluants.

Les extractions par complexation consistent à introduire dans la pulpe sédimentaire (eau + sédiment + nodules³ broyés), par agitation, des agents chimiques ayant de fortes propriétés complexantes vis-à-vis des polluants inorganiques (**Kribi, 2005**). Les principaux agents utilisés sont l'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique), le NTA (acide nitrilotriacétique) ou

³ Concrétions formées de couches d'oxydes métalliques autour d'un noyau

encore l'acétate d'ammonium (**Mechaymech, 2002**). Comme la solution lixiviante, la solution complexante fait également l'objet d'un traitement d'épuration.

Les extractions par solvant consistent à mettre en contact le sédiment avec un solvant organique dans lequel les polluants organiques sont solubles (**Rienks, 1998**). Après extraction des polluants organiques, les solvants pollués sont éliminés.

I.6.2. Traitements par dégradation des polluants

Biodégradation

Le principe de la biodégradation repose sur la capacité des bactéries à dégrader totalement la MO en H₂O et CO₂. Cette technique n'est pas adaptée pour les métaux lourds car ils ne sont pas biodégradables. La mise en œuvre de ce procédé consiste à épandre les sédiments sur une couche imperméable en ajoutant une souche bactérienne appropriée. La dégradation des polluants organiques peut être accélérée via l'ajout d'azote et de phosphore et via une aération mécanique du matériau (**Alzieu et al., 1999**).

La désorption thermique

Le principe de cette technique consiste à chauffer les matériaux solides pollués en soumettant ces matériaux à des températures comprises entre 150 °C et 850 °C. Ce traitement thermique permet d'éliminer par volatilisation, combustion (condition aérobie) ou pyrolyse (condition anaérobie) les métaux volatils (As, Cd, Hg), les hydrocarbures lourds (fioul lourd, goudrons, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)) et légers (benzène, toluène, xylène) ainsi que la MO (**Rienks, 1998 ; Alzieu et al., 1999**). Les gaz émis riches en polluants sont par la suite dépoussiérés et épurés à l'aide d'un filtre à manche (traitement d'épuration). Concernant les matériaux dépollués, ils pourront être réemployés comme remblais.

Incinération

L'incinération est un procédé qui permet de dégrader les contaminants organiques et dans une moindre mesure de piéger quelques métaux lourds dans la structure cristalline naissante. Ce procédé consiste à brûler le matériau solide à des températures comprises entre 800 °C et 1200 °C. Il s'agit également d'un traitement thermique. Comme la désorption thermique, les fumées émises sont riches en polluants volatils. Aujourd'hui, le rejet de ces

fumées est contrôlé par des normes de pollution atmosphérique de plus en plus contraignantes qui imposent un traitement des fumées avant leur rejet dans l'atmosphère (**Camard et Franconi, 2005**). Le traitement des fumées peut se faire par voie humide (pulvérisation d'eau), par voie semi-humide (injection de lait de chaux) et par voie sèche (injection de réactifs basiques en poudre). Bien que l'ensemble de ce procédé soit onéreux, les incinérateurs modernes sont parvenus à valoriser l'énergie produite sous forme de chaleur et/ou d'électricité (**Camard et Franconi, 2005**).

Oxydation à l'air humide

L'oxydation à l'air humide est un procédé qui permet d'accélérer la cinétique d'oxydation chimique des composés organiques par addition d'oxygène (**Mechaymech, 2002 ; Kribi, 2005**). Les composés organiques sont oxydés en milieu aqueux et sont transformés en gaz carbonique et en eau. Cette méthode nécessite, pour une bonne solubilité de l'oxygène dans l'eau, de travailler sous des pressions importantes de 20 à 100 bars et sous des températures de 200 à 300 °C (**Kribi, 2005**). Ce type de procédé est généralement employé lorsque les polluants organiques sont réfractaires aux traitements biologiques et lorsque l'incinération devient trop onéreuse (**Falcon et al., 1993 ; Maugans et Ellis, 2002**).

I.6.3. Traitement par neutralisation des polluants

Stabilisation/solidification

Cette technique consiste à piéger les contaminants à froid dans une matrice solide afin d'empêcher la libération des contaminants dans l'environnement extérieur par lessivage ou érosion. La solidification/stabilisation s'effectue par l'addition d'un liant minéral ou organique qui joue le rôle de durcisseur. Les principaux liants utilisés sont les ciments, la chaux, le carbonate de calcium, les polymères thermoplastiques (**Alzieu et al., 1999 ; Kribi, 2005**). De l'acide phosphorique peut également être ajouté afin de stabiliser et de réduire la solubilité des métaux par la formation de phosphate de calcium (**Tribout, 2010**). L'inconvénient de ces procédés est qu'ils ne fixent pas les contaminants organiques (**Alzieu et al., 1999**).

Vitrification

La vitrification est un procédé qui permet de dégrader la MO par combustion et d'immobiliser les polluants non volatils dans une matrice inerte appelée « vitrifiat » (**Alzieu et al., 1999**). Ce procédé consiste à faire fondre la fraction non combustible des sédiments contaminés à une température supérieure à 1250 °C afin d'obtenir un liquide surfondu. Le liquide surfondu obtenu est souvent trempé (refroidi brutalement), ce qui permet d'obtenir un produit s'apparentant à du verre (structure amorphe). Dans certains procédés, le liquide surfondu est refroidi lentement ce qui permet d'obtenir un solide cristallisé dont la structure s'apparente à une roche basaltique. Comme la désorption thermique et l'incinération, les gaz émis renferment des substances toxiques ce qui nécessite un traitement d'épuration complémentaire (**Camard et Franconi, 2005**).

La gestion des déchets contaminés est un des enjeux majeurs de la société pour les années futures. Dans le contexte d'une réglementation environnementale de plus en plus exigeante, il est nécessaire de trouver une technique de gestion écologique, efficace et peu coûteuse de ces résidus. Le procédé de stabilisation/solidification semble être un bon compromis sur le plan économique, sur la mise en œuvre du procédé et sur les applications potentielles du matériau obtenu (**Boutouil et Saussaye, 2011**).

1.7. Les filières de valorisation des sédiments

La valorisation consiste au "[...] réemploi, [...] recyclage ou toute autre action visant à obtenir, à partir des déchets, des matériaux réutilisables ou de l'énergie" (Loi n°75-633 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux).

La valorisation des sédiments est souvent envisagée dans les matériaux de génie civil (mortier, béton, brique...) (**Hamer et Karius, 2002 ; Dalton et al., 2004**) ou en travaux publics (**Grosdemange, 2005 ; Samara et al., 2008**) (remblais, régalaage ou maintien des berges, assises de chaussée...) grâce aux propriétés assimilées à celles des matières premières (liant, sol, sable). La valorisation des sédiments peut également intéresser d'autres domaines tels que l'agriculture par l'amendement des sols (sédiments fluviaux uniquement) et la réhabilitation de sites naturels (**Alzieu et al., 1999**). Ces filières de valorisation ont pour principaux avantages de limiter les volumes mis en dépôt, de réduire les coûts de l'opération de dragage, et de répondre à un besoin en matériaux. Cependant elles ne concernent généralement que les sédiments non contaminés.

L'intérêt d'envisager ces voies de valorisation pour les sédiments contaminés réside dans le devenir du stock de sédiments déjà mis en dépôt et à venir, mais également dans la demande importante en matières premières du secteur du BTP (Bâtiment et Travaux Publics). En effet, bien que les réserves de granulats (alluvionnaires ou massifs) soient quasiment illimitées, leurs prix sont en constante augmentation car les réserves deviennent inexploitablees en raison de leur inaccessibilité : intégrées à des zones urbaines ou dans des sites classés ou protégés. Dans ce contexte, il semble intéressant d'envisager la possibilité de substituer totalement ou partiellement les granulats traditionnels par des matériaux recyclés tels que les sédiments (**Nguyen, 2008 ; Tran, 2009 ; Tribout, 2010**).

La contrainte imposée par la présence de contaminants dans les sédiments incite de nombreux chercheurs et industriels à élaborer ou à développer des procédés de prétraitement et de traitement (visant à rendre inerte les matériaux) adaptés à des filières de valorisation. À ce jour, il existe de nombreux projets de recherche et développement sur le thème du dragage et de la gestion des sédiments contaminés tels que SEDIMARD (prétraitements et traitements sur les sédiments portuaires), SEDIMATERIAUX (matériaux routiers), SEDIDEPOT (décharge mono-spécifique), SEDIBET (bétons) ou encore SEDIGEST (remblaiement de carrière) (**Grosdemange et al., 2008 ; Samara et al., 2008 ; Moretto et Perrodin, 2011**).

II. Composition des sédiments marins

Cette seconde partie bibliographique s'intéresse à la constitution d'un sédiment marin. Cette partie permet de mieux appréhender la nature et les propriétés physiques et chimiques des différentes espèces minérales présentes dans une matrice sédimentaire. Cette partie est axée uniquement sur les espèces minérales majoritaires pouvant impacter le devenir des polluants inorganiques. Les mécanismes d'altération des sulfures sont également décrits car leur réactivité en conditions oxydantes peut entraîner des réactions secondaires directement en lien avec la composition minéralogique de la matrice d'étude.

Un sédiment est un milieu poreux constitué par une matrice solide et de vide, appelés pores (**Rusch, 2010**). Ces pores sont occupés par de l'eau de mer et dans une moindre mesure par de l'air enrichi en CO_2 par l'activité respiratoire des micro-organismes. Lorsque le sédiment ne contient aucune fraction gazeuse, c'est-à-dire que les pores sont entièrement remplis d'eau, on dit que le milieu est saturé. La région d'origine et la nature du milieu aquatique (rivières, estuaires, zones côtières, etc.) du sédiment ont un impact non négligeable sur la représentation de ces différentes fractions. Les sédiments sont donc des milieux poreux constitués de trois fractions présentes en proportions variables (Figure I-3) (**Rusch, 2010**). La fraction solide des sédiments est un milieu complexe constitué de particules minérales et de substances organiques. Le quartz, les carbonates, les oxydes et hydroxydes métalliques et les argiles constituent les principales espèces minérales d'une matrice sédimentaire (**Mechaymech, 2002**). Les micro-organismes, les débris animaux et végétaux, les colloïdes humiques constituent quant à eux les substances organiques potentiellement présentes dans les sédiments.

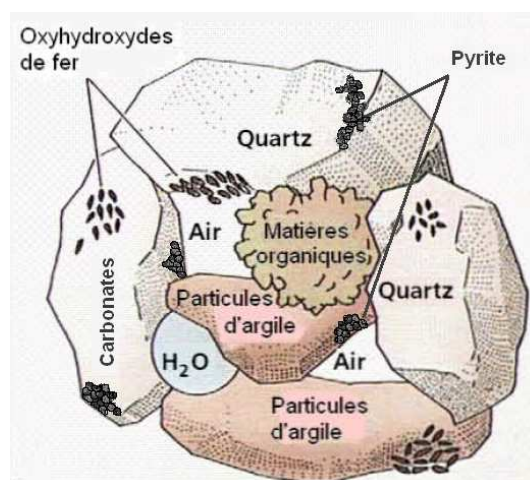


Figure I-3 : Représentation imagée des différentes fractions constitutives d'un sédiment adapté de (**Rusch, 2010**)

II.1. Composition granulométrique

La composition granulométrique, aussi appelée distribution granulométrique, renseigne sur la texture du matériau mais également sur les processus de transport responsables de la formation de ces sédiments (**Boulvain, 2011 a**). Selon l'origine du point de prélèvement, de fortes variations texturales peuvent être mises en évidence (**Boulvain, 2011 a**). Les sédiments estuariens sont constitués majoritairement de fines particules provenant du ruissellement des rivières. Les sédiments portuaires reflètent leurs processus de transport (vagues et courants) responsables de leur accumulation. Les particules qui constituent ces sédiments sont généralement issues de l'érosion terrestre et côtière. Pour ces raisons, la distribution granulométrique des sédiments portuaires varie d'un site à un autre. Toutefois, dans certains lieux, c'est le stock de sédiment disponible à la source qui influera sur la distribution granulométrique. En effet, si le seul matériau disponible dans le bassin de sédimentation est un matériau constitué de fines particules, l'agent de transport ne pourra pas véhiculer des particules plus grossières que celles disponibles à la source (**Boulvain, 2011 b**). Pour conclure, la distribution granulométrique d'un sédiment peut varier très fortement en fonction du lieu de prélèvement (portuaire ou estuarien), de la nature de la matière solide, et des processus de transport des particules.

La distribution granulométrique reflète la répartition quantitative des éléments solides du sédiment en fonction de la taille des particules, indépendamment de leur nature chimique. Ces particules peuvent être isolées via différentes techniques de séparation et classées. Les limites des différentes classes de taille des particules couramment utilisées en granulométrie sont présentées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Classement granulométrique des sédiments (Ramaroson, 2008)

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

Habituellement, la caractérisation physico-chimique des sédiments est réalisée sur la fraction granulométrique inférieure à 2 mm. Le choix de cette fraction est lié à plusieurs

raisons. Tout d'abord, les différentes méthodes d'analyse mises en œuvre au laboratoire pour déterminer soit le niveau de contamination totale, soit l'échelle de mobilité des polluants, ne sont pas adaptées à l'analyse des particules grossières. De plus, pour certains tests de lixiviation, les auteurs spécifient que la taille des particules de l'échantillon à analyser ne doit pas excéder 2 mm (**Kosson et al., 2002**). Pour finir, cette fraction granulométrique est généralement la plus représentative des contaminants existants et donc cela ne nécessite pas l'analyse des particules supérieures à 2 mm.

II.2. Les argiles

En pédologie et sédimentologie, le terme argile est employé dans la description de matériaux dont les particules n'excèdent pas 2 μm de diamètre. En minéralogie, ce même terme correspond à l'appellation de certaines espèces minérales spécifiques telles que les Silicates d'Aluminium Hydratés (SAH). Ces espèces minérales appartiennent à la famille des phyllosilicates hydratés. Les phyllosilicates ont une structure cristalline en feuillet (phylloites) donc la composition chimique, l'épaisseur et l'écartement des feuilles (espace interfoliaire) sont caractéristiques à une espèce argileuse. Les feuillets sont construits par empilement alternatif de couches tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ notées (T) et de couches octaédriques $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ notées (O) reliées par des atomes mis en commun (Figure I-4). L'espace interfoliaire créé par ce réseau cristallin peut être comblé par divers cations tels que K^+ , Na^+ et Ca^{2+} grâce à la présence de charges négatives sur les feuillets (complexation de surface). Les différentes espèces argileuses se distinguent par le nombre d'association de ces couches, et par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales (Figure I-4) (**Assifaoui, 2002**). Trois types d'association de feuillets peuvent être distingués (**Assifaoui, 2002 ; Lions, 2004**) :

- les feuillets de type 1:1, association la plus simple formée par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T-O). Cette configuration est caractéristique de la kaolinite ;
- les feuillets de type 2:1, formés de trois couches, à savoir une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Cette configuration est caractéristique des illites, des vermiculites, et des smectites. Ces espèces minérales se différencient principalement par les espèces cationiques, les molécules d'eau, *etc.* qui remplissent les espaces interfoliaires ;

- les feuillets de type 2:1:1, formés de trois couches complétées par une couche supplémentaire octaédrique à base de magnésium (T-O-T:O). Cette configuration est caractéristique des chlorites.

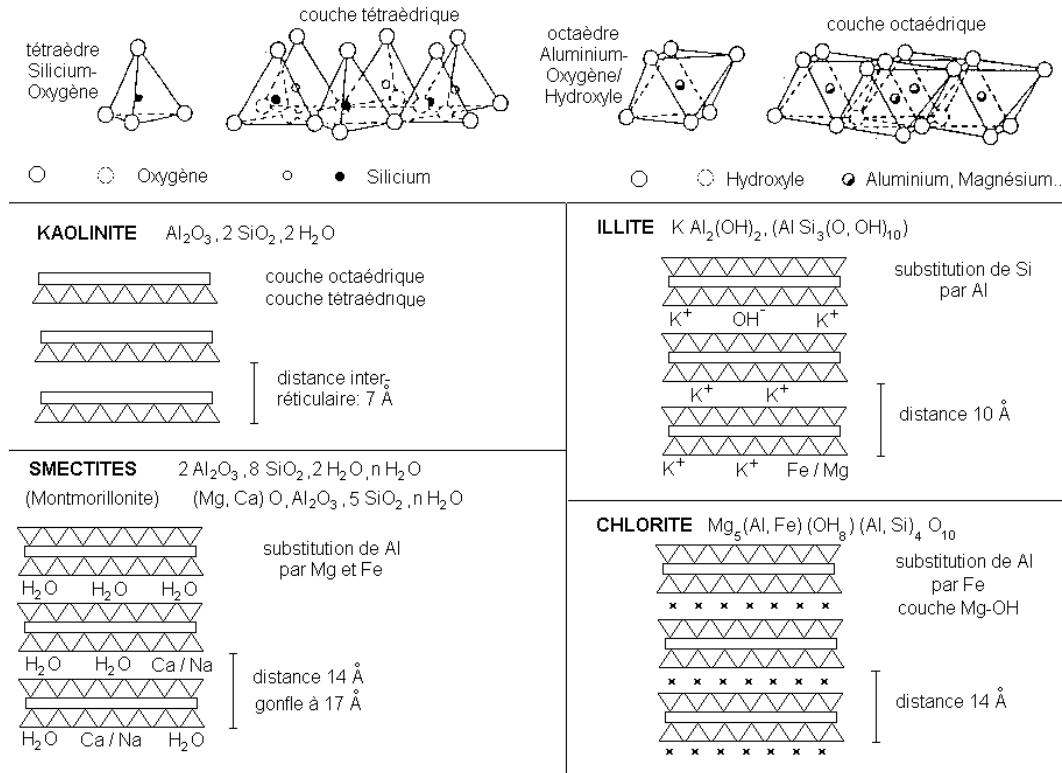


Figure I-4 : Représentation des différentes structures rencontrées dans les argiles (Lions, 2004)

Leur petite taille (< 2 µm) et leur forme en feuillet confèrent aux argiles une très grande surface spécifique pouvant aller de 5 à 800 m²/g (Alloway, 1990). La Capacité d'Échange Cationique (CEC) est l'indicateur qui permet d'estimer la réactivité des argiles. Selon le type d'argile (kaolinites, chlorites, illites, smectites, et vermiculites), la CEC peut varier de 2 à 200 cmol+/kg (centimoles de charges positives par kilogramme) (Gharbi, 2008).

II.3. Les carbonates

Les principaux minéraux carbonatés présents dans les sédiments marins sont la calcite (CaCO₃), l'aragonite (CaCO₃), la dolomite (CaMg(CO₃)₂), le carbonate de sodium (Na₂CO₃·10H₂O) et la sidérite (FeCO₃) (Hlaváčková, 2005). La calcite et l'aragonite sont des polymorphes. Elles ont la même composition chimique, mais une structure cristalline différente : la calcite est rhomboédrique alors que l'aragonite est orthorhombique. Ces deux espèces minérales se différencient également par leur solubilité. En effet l'aragonite se

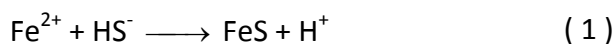
dissout plus facilement que la calcite. Les sédiments marins sont constitués presque uniquement de calcite en raison de la solubilité de l'aragonite (**Purser, 1980**).

L'impact des carbonates dans les sédiments est étroitement lié à leur teneur. En effet, de par leur caractère tampon, les carbonates peuvent réguler le pH du milieu et ainsi imposer aux sédiments une valeur de pH légèrement alcaline de 7,8. En milieu faiblement basique, les ions métalliques sont stables sous formes de carbonates et d'hydroxycarbonates. Ce qui signifie que dans les sédiments une partie du cuivre, du plomb et du zinc pourrait être présente sous forme de : smithsonite $ZnCO_3$, cérusite $PbCO_3$, hydrocérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, hydrozincite $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ ou encore azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (**Blanchard, 2000 ; Lions, 2004 ; Hlaváčková, 2005 ; Deschamps et al., 2006**).

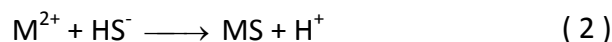
II.4. Les sulfates et les sulfures

La chimie du soufre est complexe, car il présente divers degrés d'oxydation compris entre -II et +VI selon les conditions chimiques et microbiologiques du milieu environnemental. Le degré d'oxydation du soufre dépend des conditions oxydo-réductrices du milieu. La forme la plus oxydée (degré +VI) est majoritairement présente dans les eaux oxygénées et à l'interface eau/sédiment sous la forme de sulfates (SO_4^{2-}). La forme la plus réduite (degré -II) du soufre, présente dans la colonne de sédiment, dépend du pH du milieu. Selon le pH, le soufre peut être sous forme d' H_2S en milieu extrêmement acide, de HS^- en milieu neutre et de S^{2-} en milieu extrêmement basique. En milieu marin, la forme qui prédomine est HS^- . Les sulfures peuvent également être associés au soufre élémentaire pour former des polysulfures (S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , etc.) (**Billon, 2001 ; Kribi, 2005 ; Gabelle, 2006 ; Lesven, 2008 ; Zhou, 2009**).

Les sulfates constituent la principale source de soufre disponible à l'interface eau-sédiment. La réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène (H_2S) s'opère sous l'action de bactéries dites « sulfato-réductrices », en présence de MO réactive (**Morse et Wang, 1997 ; Wilkin et Barnes, 1997 a**) et en l'absence d'oxygène, lors de la diagenèse précoce sur les premiers centimètres d'enfouissement. Par la suite, le sulfure d'hydrogène peut évoluer suivant plusieurs possibilités : soit former des composés organo-soufrés avec la MO, soit réagir avec du fer ferreux (1) ou des métaux présents à l'état de traces (2), tels que le zinc et le plomb, pour former des sulfures de fer, de zinc et de plomb (**Billon, 2001 ; El Hmaidi et al., 2002 ; Lesven, 2008**).



(M : métaux)



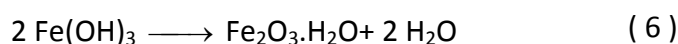
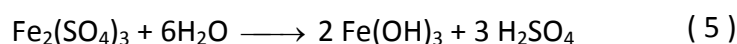
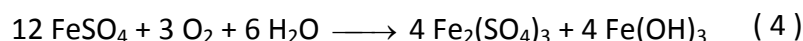
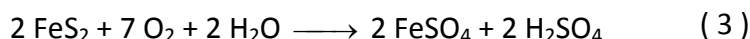
Dans la phase solide, deux grandes classes de sulfures inorganiques peuvent être distinguées : les AVS et les CRS (**Billon, 2001**). Le nom d'AVS est une abréviation venant de l'anglais pour "Acid Volatile Sulfides", ils sont caractéristiques des sulfures fraîchement précipités, mal cristallisés, instables, facilement oxydable, présents dans les sédiments tels que le sulfure de fer amorphe ($\text{FeS}_{(\text{amorphe})}$), la mackinawite ($\text{FeS}_{(1-x)}$ – présente des lacunes en fer), la greigite (Fe_3S_4), la pyrite framboïdale ($\text{FeS}_{2(\text{framboïdale})}$) (**Huerta-Diaz et al., 1993 ; Morse et Wang, 1997 ; Wilkin et Barnes, 1997 a ; Lesven, 2008**). D'après certains auteurs, la mackinawite serait le précurseur de la greigite, et la greigite serait la forme intermédiaire essentielle permettant la formation de la pyrite framboïdale (**Wilkin et Barnes, 1997 a ; Agosto et al., 2004**). Des études ont montré que les AVS pouvaient être associés aux métaux tels que Cu, Pb et Zn, car ils sont susceptibles de précipiter plus facilement que le fer, étant donné que les valeurs des produits de solubilité des sulfures métalliques (MeS) sont plus faibles que celles de FeS (**Morse et Luther III, 1999 ; Wen et Allen, 1999 ; Billon, 2001**). Ceci aurait pour conséquence une diminution de la mobilité des polluants inorganiques en raison de la forte insolubilité des sulfures métalliques (**Tack et Verloo, 1995 ; Wen et Allen, 1999**). Néanmoins, ces métaux sont en général minoritaires par rapport au fer, ce qui signifie qu'ils n'affecteront pas les mécanismes réactionnels entre le fer et le soufre présent dans les sédiments (**Billon, 2001**). Le nom de CRS est également une abréviation venant de l'anglais pour : "Chromium Reducible Sulfur", ils sont caractéristiques des sulfures réfractaires et sont composés principalement par la pyrite (FeS_2) et par le soufre élémentaire (**Billon, 2001**).

La formation ainsi que la précipitation des sulfures de fer et des sulfures métalliques dans les sédiments anoxiques suivent des étapes et des cinétiques complexes. Plusieurs facteurs sont susceptibles de limiter ou d'accélérer ces processus de formation tels que la quantité de MO métabolisable par les bactéries, la diffusion et la concentration des sulfates, la concentration et la réactivité du fer minéral et des métaux traces. (**Morse et Wang, 1997 ; Billon, 2001**).

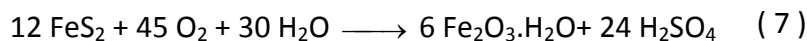
Lors du dragage, l'agitation dans le milieu naturel puis l'excavation à l'air des sédiments va irrémédiablement conduire à la réoxygénation du sédiment, entraînant des modifications très importantes aux niveaux chimique et biologique telles que les conditions d'oxydo-réduction, le pH ou encore l'oxydation des sulfures présents dans de nombreuses espèces minérales (**Eggleton et Thomas, 2004 ; Gounou, 2008**). La réaction d'oxydation du soufre de la pyrite (FeS_2) réfractaire (CRS) est en fait une succession de réactions complexes qui

peuvent être régies par le pH, la teneur en oxygène, le degré de saturation en eau, la température, la surface spécifique des sulfures mais principalement par la capacité métabolique des bactéries *Thiobacillus Ferrooxidans* (**Billon, 2001**). Concernant l'oxydation des sulfures moins stables ($\text{FeS}_{(\text{amorphe})}$, $\text{FeS}_{2(\text{framboïdale})}$, greigite, etc.), celle-ci se fait par simple contact avec l'oxygène sans implication bactérienne (**Quénéé, 1990 ; Billon, 2001**).

Le mécanisme réactionnel d'altération des sulfures de fer est le suivant (**Quénéé, 1990**) :



Ce mécanisme réactionnel se décompose en plusieurs étapes (**Quénéé, 1990**), dont la première est la transformation des sulfures de fer en sulfates ferreux (FeSO_4) (3), puis en sulfates ferriques ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) (4) et en hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (5), pour enfin former des oxydes de fer (goethite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (6). Simultanément, de l'acide sulfurique (H_2SO_4) est libéré par la réaction (3) et (5). Les réactions (3), (4), (5) et (6) mettent en évidence que deux moles de pyrite donnent une mole de goethite, selon la réaction (7) :



L'oxydation des sulfures aura donc deux conséquences immédiates. Dans un premier temps, l'apparition d'acide sulfurique (H_2SO_4) dans la matrice sédimentaire risque d'entraîner des réactions secondaires avec les espèces minéralogiques voisines mais surtout d'entraîner la dissolution des carbonates. Dans un second temps, la dissolution des carbonates entraînera à son tour la formation d'une solution de sulfate de calcium, ce qui engendrera la cristallisation de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (**Quénéé, 1990**), selon la réaction (8) :



L'oxydation de la pyrite en gypse est accompagnée d'une augmentation de volume. En effet, le volume occupé par le gypse est pratiquement 2 fois plus grand que celui du carbonate de calcium (**Quénéé, 1990**). Il est donc important que ce facteur soit pris en considération lors du stockage à terre des sédiments. En effet, l'augmentation du volume de la matrice sédimentaire peut engendrer un coût supplémentaire si celle-ci venait à être traitée et/ou

engendrer des déformations structurelles (gonflement) après valorisation dans le secteur du BTP (*Trinel, 2010*).

II.5. Les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes

Les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes sont présents en grande abondance dans la lithosphère et plus particulièrement dans la fraction inférieure à 2 μm des sols et des sédiments. De par leur abondance et leur faible solubilité aux pH, l'aluminium (Al), le fer (Fe) et le manganèse (Mn) constituent la plupart des oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes (*Calvet, 2003 ; Gounou, 2008*). La présence de groupements hydroxyles (-OH) à la surface des oxyhydroxydes et des hydroxydes et potentiellement à la surface des oxydes, leur confère des propriétés acido-basiques. Ils seront donc très fortement impliqués dans les mécanismes d'adsorption des cations métalliques en solution. De ce fait, leur charge de surface peut être considérée comme variable (*Sposito, 1984 ; Alloway, 1990 ; Tayssir, 1997 ; Lions, 2004 ; Gharbi, 2008*).

Les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes jouent un rôle prépondérant dans les processus d'adsorption et de co-précipitation des ions métalliques. Cependant, ils n'ont pas la même affinité avec les composés métalliques. En effet, il a été démontré que parmi les composés du fer les plus communs, la goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) adsorbe préférentiellement le cuivre (Cu), alors que le ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et l'hématite (Fe_2O_3) adsorberont préférentiellement le plomb (Pb) (*Alloway, 1990 ; Stephens et al., 2001*).

Le terme « (oxy)hydroxyde » a été employé dans cette thèse afin de désigner au sens large un minéral contenant un métal M à l'état oxydé associé à de l'oxygène, sans exclure l'hydrogène. Bien que la formulation ne soit pas allégée, elle recouvre aussi bien les oxydes au sens strict M_xO_y , que les hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_x$ et les oxyhydroxydes $\text{M}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$.

III. La matière organique marine

Cette troisième partie bibliographique s'intéresse à la matière organique marine. Cette partie présente tout d'abord son origine puis sa constitution. Cette partie permet de mettre en évidence que la matière organique est un terme générique qui recense une multitude de composés organiques de tailles et de propriétés différentes.

Dans un écosystème, le terme « matière organique » désigne l'ensemble des composés hydrocarbonés d'origine naturelle, autres que les organismes vivants, et les composés anthropiques (**Pernet-Coudrier, 2008 ; Filella, 2009**). La MO est une composante ubiquiste car elle est présente dans tous les réservoirs terrestres (milieux atmosphérique, terrestre et aquatique) ainsi que dans les milieux anthropiques (décharge, station d'épuration) (**Labanowski, 2004**). Elle est constituée d'un grand nombre d'espèces chimiques qui peuvent être de tailles, de compositions chimiques, et de formes physiques complexes et variées (**Filella, 2009**). Ces différents paramètres dépendront avant tout de l'origine mais également de l'environnement dans lequel se trouvera la MO (**Labanowski, 2004 ; Gharbi, 2008 ; Pédrot, 2009**).

III.1. Origine de la matière organique marine

Dans les milieux aquatiques, la Matière Organique Dissoute (MOD) est issue de deux sources (**Filella, 2009**). La première source sera propre à l'écosystème qui l'entoure, on parlera de MO autochtone (ou aquagénique). Elle peut être assimilée à la production primaire phytoplanctonique, au broutage du zooplancton et à l'activité bactérienne dans la colonne d'eau et le sédiment (**Treignier, 2005 ; Pernet-Coudrier, 2008**). La seconde source est quant à elle liée aux apports fluviaux, aux eaux de ruissellement (lessivage des sols), aux rejets urbains et agricoles et dans une moindre mesure aux apports atmosphériques, on parlera de MO allochtone (ou pédogénique) (**Pernet-Coudrier, 2008**). La MO allochtone peut être assimilée aux produits issus de la décomposition/dégradation de la biomasse ainsi qu'aux polluants organiques liés aux activités humaines telles que le développement agricole (**Treignier, 2005**).

III.2. Composition de la matière organique marine

La MO est une matière complexe constituée principalement de carbone et d'hydrogène et en proportion variable d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore (**Labanowski, 2004**).

Les composés hydrocarbonés d'origine naturelle, autrement appelés Matière Organique Naturelle (MON), sont principalement issus de la décomposition progressive des végétaux, des animaux, des micro-organismes, des complexes argilo-humiques (*Hope et al., 1994*). Il est difficile de donner une description précise ou une composition moyenne de la MON car elle est constituée d'un mélange extrêmement complexe d'espèces chimiques qui s'échelonnent en un continuum de tailles (Å à mm) et de masses moléculaires (16 daltons (Da) à plusieurs milliers de Da) (*Sposito, 1984 ; Scribe et Irace, 1997 ; Filella, 2009*). Approximativement 80% de la MON n'était pas encore structurellement identifiée (*Garnier, 2004*).

Au sein de la communauté scientifique environnementale et géochimique concernée par l'analyse de l'eau, il est généralement convenu de distinguer la Matière Organique Particulaire (MOP) de la matière organique dissoute (MOD) à l'aide d'une filtration à 0,45 µm (*Hall et al., 1996 ; Filella, 2009*). Au-delà de cette discrimination par taille, les biologistes font également une différenciation entre la MO vivante (principalement la MOP) et morte (essentiellement la MOD). La Figure I-5 met en évidence différents composés et/ou éléments qui constituent la MOP et la MOD.

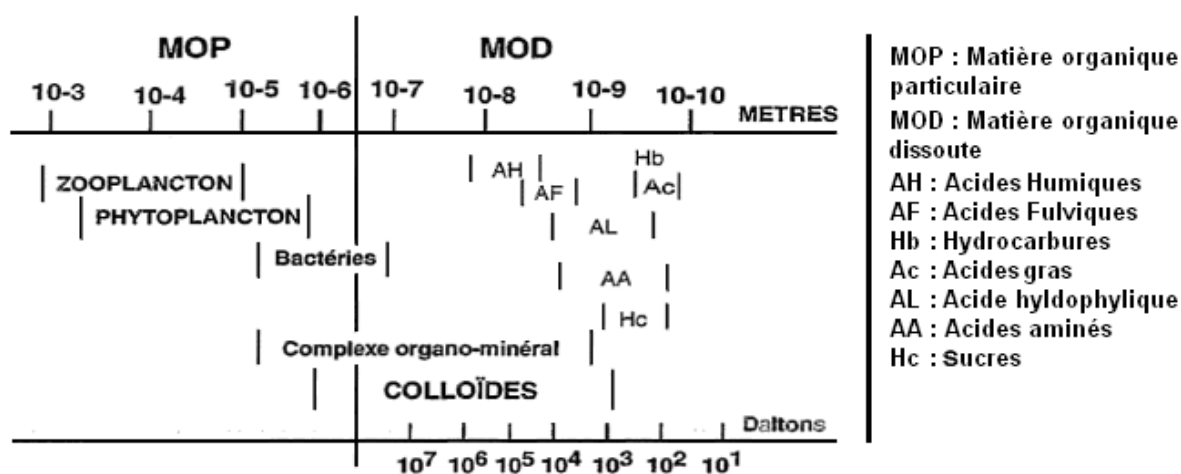


Figure I-5 : Fractionnement de la MON en fonction de la taille et de la masse moléculaire (*Scribe et Irace, 1997*)

III.2.1. La matière organique particulaire

Il s'agit d'un ensemble de composés organiques dont la taille est supérieure au seuil de coupure standard de 0,45 µm (Figure I-5). La MOP comprend des organismes vivants (phytoplanctons et bactéries), des animaux (zooplancton et zoobenthos), des débris d'algues, d'invertébrés aquatiques, des complexes organométalliques, des complexes

minéral-matière organique, ainsi qu'une fraction de la matière organique colloïdale (**Hope et al., 1994 ; Madigou, 2005**). La Matière Organique Colloïdale (MOC) est présente majoritairement dans la fraction dissoute, toutefois, en raison du seuil de coupure à 0,45 µm, une fraction non négligeable est également associée à la fraction particulaire. La MOC se trouve donc à l'interface entre la MOP et la MOD. La MOC regroupe un ensemble de molécules telles que les acides humiques, les complexes organométalliques, les complexes minéral-matière organique et quelques bactéries et virus (**Scribe et Irace, 1997 ; Cotrim Da Cunha, 2000**).

III.2.2. La matière organique dissoute (MOD)

La MOD représente souvent plus de 90% du Carbone Organique Total⁴ (COT) des milieux aquatiques (**Cotrim Da Cunha, 2000**). Celle-ci est représentative d'un ensemble de composés organiques très hétérogènes (Figure I-5) en raison de la diversité de leurs sources (végétales, animales) et des différents processus de vieillissement qui peuvent l'affecter (dégradation, coagulation, etc.) (**Pernet-Coudrier, 2008**). Bien que la MOD soit de composition variable, celle-ci peut tout de même être définie selon trois familles plus ou moins caractéristiques de son degré de maturation : les biopolymères naturels, les biomonomères et les géopolymères.

Une fraction importante de la MO marine, constituée majoritairement de biopolymères, est dégradée chimiquement et/ou biologiquement lors de son transport dans la colonne d'eau. Cette dégradation a pour conséquence la dépolymérisation des biopolymères en biomonomères (**Aksu et al., 1999 ; Hauteville, 2005**). Une quantité plus ou moins significative de la MO (10 à 60 %) arrive à la surface des sédiments (**Kappler et al., 2001**) où elle sera soumise à d'autres transformations chimiques et/ou biologiques. Les biomonomères les plus stables vont peu à peu être recouverts par le dépôt sédimentaire (**Ouertani et al., 2006**). Au cours de la diagenèse précoce, les biomonomères vont subir une minéralisation via l'activité bactérienne présente dans la colonne de sédiment. Les biomonomères ayant échappé à la minéralisation vont alors se polymériser pour former des géopolymères (**Hauteville, 2005**).

⁴ COT : Ensemble du carbone organique présent dans une eau brute (non filtrée) provenant de composés dissous et en suspension (COD + Carbone Organique Particulaire (COP)).

Les biopolymères naturels

Les biopolymères naturels, autrement appelés les substances non humiques, sont un ensemble de macromolécules naturelles de structures assez simples telles que les lipides, les polysaccharides, les protéines, les acides aminés, ou encore les sucres (**Croué et al., 2003**). Ces molécules sont généralement labiles et ont la caractéristique d'être facilement dégradables et/ou métabolisées par les enzymes hydrolytiques produites par les micro-organismes (**Madigou, 2005 ; Zhao, 2011**). Pour cette raison, les biopolymères ne constituent qu'une petite fraction du carbone organique naturel présent dans la matrice sédimentaire (**Zhao, 2011**).

Les géopolymères

Les géopolymères, autrement appelés les Substances Humiques (SH), sont un ensemble de macromolécules complexes relativement réfractaires aux divers processus de dégradation. Les SH résultent principalement de l'activité microbienne sur le matériel végétal (**Madigou, 2005**) et peuvent être classées selon trois grands groupes de composés : les humines, les acides fulviques et les acides humiques (**Alloway, 1990 ; Busnot et al., 1995 ; Renou et al., 2009 a**). Les SH constituent la majorité de la MO dans les milieux aquatiques (70% à 90%) (**Madigou, 2005**). Il n'existe aucune division formelle entre ces trois groupes de composés, toutefois, ils ont des solubilités en phase aqueuse qui leurs sont propres (**Alloway, 1990 ; Butcher et al., 1992 ; Zhao, 2011**). Les humines, de couleur noire, sont des composés d'origine essentiellement terrestre. Elles sont insolubles dans l'eau quelle que soit la valeur du pH. Les Acides Fulviques (AF), de couleur brune à jaune, sont solubles quelle que soit la valeur du pH. Les AF ont un poids moléculaire compris entre 500 Da et 2 kDa. Les Acides Humiques (AH), de couleur brune à noire, constituent une des fractions les plus importantes des SH. Ils sont solubles en milieu basique ($\text{pH} \geq 12$) et insolubles pour des valeurs de pH inférieures à 2. Les AH ont un poids moléculaire compris entre 50 kDa et 100 kDa.

IV. Pollutions métalliques des sédiments

Cette quatrième partie bibliographique s'intéresse aux polluants inorganiques cibles de notre matrice d'étude, à savoir le cuivre, le plomb et le zinc. Après avoir présenté quelques généralités sur la nature et l'origine de ces polluants inorganiques, une synthèse des différentes associations de ces polluants, potentiellement présentes dans la matrice d'étude, sous forme minérale ou organique a été établie. Cette partie a permis de mettre en évidence que dans ce type de matrice, ces polluants étaient principalement liés à des hydroxydes, des carbonates, des sulfures/sulfates ou à de la matière organique. Cette étude ne permettra pas de prédire la nature de ces polluants dans la matrice d'étude. Toutefois l'association de cette étude avec les résultats expérimentaux permettra de renseigner le modèle géochimique et de comprendre la réactivité du cuivre, du plomb et du zinc.

La grande majorité des polluants recensés dans les sédiments sont peu solubles dans l'eau, et sont principalement localisés dans les Matières En Suspension (MES) et dans la partie fine du sédiment (fraction inférieure à 63 µm), en raison de leur grande surface spécifique (**Cauwenberg et al., 1998 ; Isaure, 2001 ; Eggleton et Thomas, 2004**). Sans remise en suspension des sédiments, il peut être supposé que les contaminants présenteront un risque limité de pollution, en raison de leur faible mobilisation dans le milieu naturel. Cependant une fois que les sédiments sont extraits de leur environnement, dans le cadre d'un dragage puis d'un stockage en surface, les conditions physico-chimiques sont modifiées et peuvent favoriser l'émission des polluants. De ce fait, les sédiments extraits peuvent être comparés à une source polluante (**Segura et al., 2006**).

Naturellement présents dans les fonds géochimiques, les polluants métalliques peuvent également être d'origine anthropique. Les zones portuaires et côtières comptent parmi les zones les plus exposées aux pollutions métalliques multi-élémentaires. L'apport peut être d'origine continentale par les rejets d'effluents, les dépôts de déchets près de la côte (décharges), les fleuves et les eaux de ruissellement en secteur urbain et agricole. Cet apport peut également être d'origine marine, par les activités maritimes (transport) et les exploitations des fonds marins. Les polluants métalliques d'origine atmosphérique s'ajoutent également aux autres sources. Les métaux les plus étudiés dans le domaine de l'environnement sont généralement l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn) en raison de leur abondance et de leurs effets toxiques (**Milenkovic et al., 2005**). Comme la

contamination de la matrice d'étude est principalement induite par la forte teneur en cuivre, plomb et zinc, l'étude bibliographique a été limitée à ces trois minéraux.

IV.1. Le cuivre

Le cuivre est un métal de transition rouge-brun (29^{ème} élément appartenant au groupe IB du tableau périodique), malléable, ductile, de configuration électronique : $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ et de masse molaire : $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$ (**Callender et al., 2003 ; Vinot, 2004**). C'est également un excellent conducteur électrique et thermique. Il possède 4 niveaux d'oxydation : $Cu_{(0)}$ (cuivre métallique), $Cu_{(I)}$ (ion cuivreux), $Cu_{(II)}$ (ion cuivrique) et $Cu_{(III)}$ (cuivre trivalent) (**Vinot, 2004**).

Le cuivre est relativement peu abondant sur terre. Celui-ci est présent à hauteur de 0,007 % dans la croûte terrestre (lithosphère) et de 0,002 % dans les sols (**Alloway, 1990**). C'est un des rares métaux présents à l'état natif dans l'environnement. Cependant, on le trouve plus fréquemment sous forme de minerais sulfurés tels que la chalcocite (Cu_2S) et la chalcopryrite ($CuFeS_2$) (**Bishop et al., 2005**). Il arrive également qu'on le rencontre sous forme de minerais oxydés tels que la cuprite (Cu_2O), la ténorite (CuO) ou encore sous forme de minéraux hydroxocarbonatés tels que la malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$) et l'azurite ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$) (**Hlaváčková, 2005**).

La présence de cuivre dans un milieu donné peut être d'origine naturelle, via l'érosion, le volcanisme et la végétation. Mais, généralement, les principaux apports dans l'environnement sont anthropiques et liés aux industries de la métallurgie et du bois, aux incinérateurs d'ordures ménagères, à la fabrication et à l'utilisation de fertilisants pour l'agriculture tels que la bouillie bordelaise. Dans les milieux aquatiques, le cuivre provient majoritairement de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre (13 %) et des rejets d'eaux usées (**Pichard et al., 2005**). L'utilisation de peinture antisalissure (anti-fouling) constitue également une source importante de cuivre en zone portuaire (**Konstantinou et Albanis, 2004**).

Dans les sols ainsi que dans les sédiments, les ETM se distribuent entre les différentes phases porteuses et/ou fractions de la matrice en fonction des conditions physico-chimiques qui régissent le milieu et des énergies de rétention spécifique propres à chaque élément (**Colinet, 2003**). Dans ces matrices, le cuivre peut être associé, complexé, précipité et adsorbé sur six phases porteuses et/ou fractions différentes. En effet, le cuivre peut être associé à la fraction soluble et à la fraction échangeable, complexé à la MO, adsorbé sur les (oxy)hydroxydes de fer, de manganèse ou d'aluminium, ainsi que sur les complexes argilo-

humiques. Le cuivre peut également être présent à l'origine et/ou après précipitation sous forme minérale (**Alloway, 1990 ; Baize, 1997**). L'affinité du cuivre, pour ces différentes phases porteuses, décroît de la MO, aux (oxy)hydroxydes de fer et de manganèse et aux argiles (**Alloway, 1990 ; Akcay et al., 2003**).

Dans les sols calcaires basiques, la rétention du cuivre est principalement due à sa précipitation sous forme de malachite (**Plassard et al., 2000**). Dans les sols acides, la rétention du cuivre serait gouvernée par des échanges ioniques avec des argiles telles que la kaolinite et par la complexation avec les acides fulviques et les acides humiques (**Wu et al., 2002 ; Yin et al., 2002**).

Étant donné le contexte chimique particulier de la matrice d'étude, une étude bibliographique a été entreprise sur des matrices comportant une ou plusieurs similitudes (basicité, teneur en chaux, carbonates, etc.). Cette étude s'est orientée vers des matrices de type déchet telles que des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM), des Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères (REFIOM) et des scories. Le Tableau I-3 référence les différentes espèces minérales formées de cuivre présentes dans ces diverses matrices.

Tableau I-3 : Espèces minérales formées de cuivre potentiellement présentes dans les sédiments (1) (Alloway, 1990) - (2) (Barton et Bethke, 1960) - (3) (Bianchi et Longhi, 1973) - (4) (Bishop et al., 2005) - (5) (Hlaváčková, 2005) - (6) (Plassard et al., 2000) - (7) (Baize, 1997) - (8) (Wu et al., 2002) - (9) (Yin et al., 2002)

Minéraux	Formules brutes	Références bibliographiques	Minéraux	Formules brutes	Références bibliographiques
Antlerite	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	(1)	Cubanite	CuFe_2S_3	(1)
Atacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	(1) (2) (3)	Cuprite	Cu_2O	(1) (3) (4)
Azurite	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	(1) (4) (5)	Covellite	CuS	(1) (4)
Bornite	Cu_5FeS_4	(1) (4)	Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	(1) (4) (5) (6)
Brochantite	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	(1) (2)	Sulfate de cuivre basique	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	(1)
Chalcanthite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(1)	Sulfate de cuivre monohydraté	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(1)
Chalcocite	Cu_2S	(1) (4)	Ténorite	CuO	(1) (3) (5)
Chalcopyrite	CuFeS_2	(1) (4) (5)	Hydroxyde de cuivre	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	(3)
Chrysocolle	$\text{CuSiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(1)	Complexation avec la MO		(1) (7) (8) (9)

IV.2. Le Plomb

Le plomb est un métal dense, de couleur gris bleuâtre (82^{ème} élément appartenant au groupe IVa du tableau périodique), de configuration électronique : $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$ et de masse molaire : $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ (**Callender et al., 2003**). Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, ce qui signifie qu'il a la caractéristique d'avoir une forme cristalline. Il possède deux états d'oxydation +II et +IV. Dans l'environnement l'état bivalent est le plus stable. Le plomb n'existe pas à l'état natif dans l'environnement. Cependant il est généralement présent sous forme de galène PbS , en raison de son caractère chalcophile⁵, d'anglésite ($PbSO_4$), de cérusite ($PbCO_3$), ou encore lié à des (oxy)hydroxydes et à des phosphates (**Callender et al., 2003 ; Laperche et al., 2004 ; Salvarredy Aranguren, 2008**).

En milieu marin, le plomb se trouve principalement sous forme de carbonates $PbCO_3$ (40 à 80 %), de chlorures $PbCl_2$ (1 à 40 %) et de $PbCl^+$ (2 à 19 %) (**Navarro et al., 2008 ; Ramarosan, 2008**). En milieu acide, le plomb aura tendance à s'associer avec les sulfates alors que pour des pH plus élevés, il se trouvera associé avec des hydroxydes et pourra même former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à 6 atomes de plomb (**Callender et al., 2003 ; Deschamps et al., 2006 ; Rendek, 2006**). L'affinité du plomb, pour les différentes phases porteuses, est décroissante des (oxy)hydroxydes de fer et de manganèse, aux argiles et à la MO (**Baize, 1997 ; Callender et al., 2003**).

L'origine anthropique du plomb dans les sédiments proviendrait des canalisations d'eau, mais aussi des bacs de batteries, des peintures, des additifs pour l'essence, des eaux de ruissellements des voies de circulations, des industries pharmaceutiques et sidérurgiques, et des téléviseurs.

Le Tableau I-4 référence les différentes espèces minérales formées de plomb potentiellement présentes dans la matrice d'étude. Ce tableau a été élaboré à partir de matrices ayant des caractéristiques communes à la matrice d'étude telle que les MIOM, les REFION ou encore les scories.

⁵ Se dit d'un élément qui montre une forte affinité pour le soufre

Tableau I-4 : Espèces minérales formées de plomb potentiellement présentes dans les sédiments (1) (Halim et al., 2005)- (2) (Cartledge et al., 1990)- (3) (Marani et al., 1995)- (4) (Deneele, 2002)- (5) (Bazin et al., 2008)- (6) (Imyim, 2000)- (7) (Brault, 2001)- (8) (Town et Filella, 2002) – (9) (Navarro et al., 2008) - (9) (Ashley, 1996) – (10) (Pierrard et al., 2002) – (11) (De Windt et Badreddine, 2007)

Minéraux	Formules brutes	Références bibliographiques	Minéraux	Formules brutes	Références bibliographiques
Alamosite	PbSiO ₃	(1)	Litharge	PbO	(1) (4) (6)
Anglésite	PbSO ₄	(1) (2) (3) (4)	Massicot	Pb(OH) ₂ (amorphe)	(7)
Cérusite	PbCO ₃	(1) (3) (4)	Nitrate de plomb	Pb(NO ₃) ₂	(2)
Cotunnite	PbCl ₂	(9)	Paralaurionite	PbClOH	(7)
Galène	PbS	(5)		Pb ₄ Cl ₂ (OH) ₆	(11)
Hydrocérusite	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	(1) (3) (4) (10)		PbO.Pb(OH) ₂	(6)
Hydroxyde de plomb	Pb(OH) ₂	(2) (6) (11)		PbO.PbSO ₄	(4) (10)
Lanarkite	Pb ₂ (SO ₄)O	(1)		Complexation avec la MO	(5) (8) (9)

IV.3. Le Zinc

Le zinc est un métal ductile, de couleur bleu-gris (30^{ème} élément du groupe IIB du tableau périodique), de configuration électronique : [Ar] 3d¹⁰ 4s² et de masse molaire : 65,39 g.mol⁻¹ (Callender et al., 2003). Il possède deux états d'oxydation : 0 et +II. Le zinc a un caractère beaucoup moins chalcophile que le plomb et le cuivre, on parlera d'avantage d'un caractère lithophile⁶.

Le zinc peut se rencontrer sous sa forme métallique dans la nature, mais il sera le plus souvent sous forme d'oxyde de zinc (zincite ZnO), de silicate de zinc (willémitte Zn₂SiO₄), de carbonate de zinc (smithsonite ZnCO₃), d'oxyde mixte de zinc et de fer (franklinite Zn(FeO₂)O₂), et de sulfure de zinc (blende = sphalérite ZnS) (Callender et al., 2003 ; Salvarredy Aranguren, 2008). Les minerais de zinc les plus répandus dans la nature sont toutefois la sphalérite (ZnS) et la smithsonite (ZnCO₃). La sphalérite est assez uniformément distribuée dans les roches magmatiques (40 à 120 mg/kg). Sa concentration est un peu plus

⁶ Se dit d'un élément qui montre une forte affinité pour l'oxygène

élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg/kg) et les schistes alors qu'elle est plus faible dans les roches mères sableuses (**Vinot, 2004**).

En milieu basique, la rétention du zinc est principalement due à sa précipitation sous forme d'hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) et/ou d'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$). Comme le cuivre, le zinc peut être retenu via des échanges ioniques avec les argiles et par complexation avec la MO (**Soubrand-Colin et al., 2007**). Toutefois, d'après les travaux d'Ashley, il semble que la constante d'adsorption du zinc sur la MO (*i.e.* K_{ads} comprise entre 0,18 et $0,29 \cdot 10^4$) soit moins forte que celle du cuivre sur la MO (*i.e.* K_{ads} comprise entre 0,5 et $2,9 \cdot 10^4$) (**Ashley, 1996**). En milieu acide ou en présence de fortes concentrations de sulfates, le zinc peut être présent sous la forme de sulfates de zinc (**Callender et al., 2003**).

Dans les sédiments portuaires ou côtiers, la présence de zinc d'origine anthropique proviendrait des produits pharmaceutiques ou domestiques, des conduites d'eau, des peintures, des piles et des traitements de surface (**Tran, 2009**).

À l'aide de plusieurs matrices telles que les MIOM, les REFIOM et les scories, les espèces minérales formées de zinc présentes potentiellement dans la matrice d'étude ont été référencées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 : Espèces minérales formées de zinc potentiellement présentes dans les sédiments (1) (Baize, 1997**) - (2) (**Gervais, 1999**) - (3) (**Brault, 2001**) - (4) (**Hlaváčková, 2005**) - (5) (**Lions, 2004**) - (6) (**Bishop et al., 2005**) – (7) (**Ashley, 1996**) – (8) (**Callender et al., 2003**)**

Minéraux	Formules brutes	Références bibliographiques	Minéraux	Formules brutes	Références bibliographiques
Blende = Sphalérite	ZnS	(1)	Wurtzite	ZnS	(6)
Hydroxyde de zinc	$Zn(OH)_2$	(4)	Zincite	ZnO	(8)
Hydrozincate	$CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$	(2) (3)	ZnCl ₂	ZnCl ₂	data base InI
Hydrozincite	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	(4)	$ZnCl_2(OH)_6$	$ZnCl_2(OH)_6$	data base InI
Sulfate de zinc	ZnSO ₄	(5)	ZnCO ₃ ·H ₂ O	ZnCO ₃ ·H ₂ O	data base InI
Smithsonite	ZnCO ₃	(5) (8)	Complexation avec la MO		(7)

V. Processus bio-physico-chimiques intervenant dans la mobilité des ETM

Cette cinquième partie bibliographique s'intéresse aux processus bio-physico-chimiques intervenant dans la mobilité des polluants inorganiques. Cette partie permet de mieux appréhender les facteurs physico-chimiques tels que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et la force ionique pouvant induire des changements de comportement de la matrice. Les différents mécanismes de rétention et de mobilisation intrinsèques aux constituants de la matrice sédimentaire, tels que l'adsorption, la complexation et la précipitation/co-précipitation, ont également été décrits. Pour finir, les interactions biologiques liées aux activités métaboliques bactériennes et fongiques ont été abordées en fonction de leurs impacts sur la mobilisation ou l'immobilisation des polluants inorganiques. Même si cette étude n'est pas suffisante pour prédire le devenir de ces polluants, son association avec les résultats expérimentaux permettra une meilleure compréhension des mécanismes de fixation des ETM avec les composants de la matrice d'étude.

Les processus chimiques les plus importants influençant le devenir et la mobilité des ETM sont induits par des mécanismes de transfert entre la phase solide et la phase liquide (**Sposito, 1984 ; Alloway, 1990**). La disponibilité des ETM dépend considérablement des propriétés de surface des particules, des conditions physico-chimiques du milieu telles que le pH, Eh et la salinité et des processus biologiques (**Calmano et Förstner, 1983**). Cependant la mobilité des polluants peut également être induite par la bioturbation des animaux benthiques, par les courants marins, les tempêtes ainsi que les activités de dragage (**Eggleton et Thomas, 2004**).

Les principaux constituants des sols et des sédiments susceptibles de fixer les ETM sont les argiles. En effet, leur charge négative les rend aptes à former des liaisons électrostatiques avec toute entité chargée positivement présente dans la phase liquide, comme les cations métalliques (M^{2+}). D'autres constituants de la phase solide ont également un rôle important dans la disponibilité des métaux lourds, tels que les carbonates, les silicates, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que la MO.

Il est souvent difficile, dans le cas de milieux complexes tels que les sols et les sédiments, de prédire les mécanismes responsables de la fixation et de la mobilité des ETM et de décrire ces milieux complexes d'une manière « standard » (**Calmano et Förstner, 1983**). Néanmoins,

les mécanismes physico-chimiques les plus importants qui interviennent dans ces transferts sont : les échanges ioniques (ou adsorption non spécifique), l'adsorption spécifique sur les phases minéralogiques (complexation de surface), la complexation par la MO, et pour finir les phénomènes de précipitation et de co-précipitation (Figure I-6) (*Serpaud et al., 1994 ; Delmas-Gadras, 2000*). Selon les conditions physico-chimiques du milieu, un de ces processus de rétention sera toujours prépondérant dans l'interaction totale entre les contaminants, les espèces minérales et la MO.

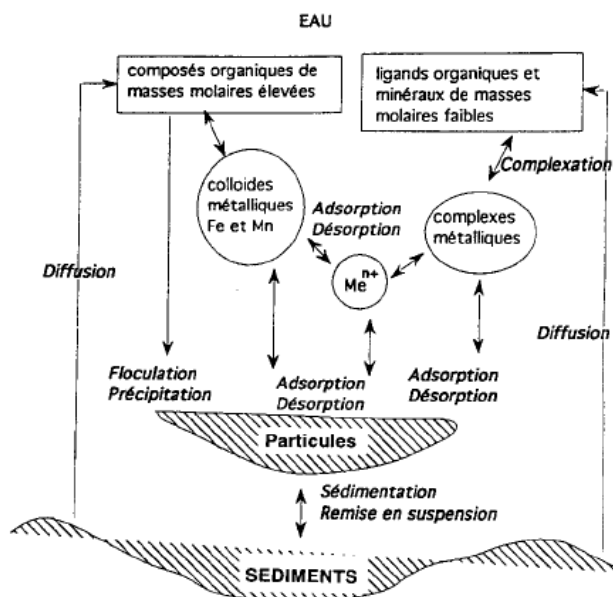


Figure I-6 : Représentation schématique d'un système d'échange eau - sédiment (*Serpaud et al., 1994*)

V.1. Facteurs physico-chimiques

V.1.1. Influence du pH

L'influence du pH sur l'adsorption des polluants inorganiques (*Tada et Suzuki, 1982 ; Balistreri et Murray, 1984 ; Serpaud et al., 1994 ; Deschamps et al., 2006 ; Ciesielski et al., 2007*) et de la MO (*Day et al., 1994 ; Meçabih et al., 2006*) sur les différents constituants du sol ou des sédiments, a largement été étudiée au cours de ces dernières décennies.

Que ce soit dans les sols ou les sédiments, le pH est généralement contrôlé par les activités biologiques, le pouvoir tampon du système (les carbonates), les ions échangeables, les argiles ou encore les (oxy)hydroxydes. D'autres phénomènes peuvent influencer sur le pH : l'oxydation des sulfures en sulfates ou encore la réduction des nitrates en azote (dénitrification) vont entraîner une diminution du pH (*Kribi, 2005*). À l'inverse, la

consommation de protons par l'hydrolyse des minéraux altérables conduit à une augmentation du pH.

Il est reconnu qu'une augmentation du pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible (oxydes de fer et de manganèse) des sols ou des sédiments après qu'il y ait eu échanges entre les protons (H^+) des sites de surface et les cations métalliques (M^{2+}) en présence (**Serpaud et al., 1994**). L'acidité du milieu ($pH < 5$) va, quant à elle, conduire à la solubilisation de Fe, Mn, Al et des ETM.

V.1.2. Influence du potentiel d'oxydo-réduction

Les variations d'état d'oxydation et de réduction (redox) du milieu peuvent affecter les éléments majeurs (C, H, N, O, S) et les polluants métalliques. Les équilibres redox sont gouvernés par le potentiel de l'électron libre. Ils peuvent être exprimés en pE (moins log de l'activité de l'électron : $-\log [e^-]$) ou en Eh (différence de potentiel en millivolt entre une électrode de Pt et une électrode normale à hydrogène). Le facteur de conversion pour les unités est $Eh (mV) = 59,2 \text{ pE}$ (**Alloway, 1990**). L'augmentation des conditions réductrices d'un milieu est donc en lien direct avec une diminution du potentiel redox et inversement. Il existe trois voies par lesquelles les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des ETM (**Blanchard, 2000**). La première voie, est une conséquence directe : elle implique le changement du degré d'oxydation de l'élément métallique. La seconde voie se traduit par un changement d'état d'oxydation d'éléments pouvant se lier à l'élément métallique pour former un complexe soluble. La dernière voie induit la formation ou la dissolution de phases porteuses des ETM telles que les oxydes de fer, ou les sulfures.

V.1.3. Influence de la force ionique

La force ionique est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. L'activité des anions solubles (ligands inorganiques : CO_3^{2-} , OH^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) est généralement supérieure à celle des cations et est contrôlée par le pH et la solubilité des phases minérales (**Deneux-Mustin et al., 2003**). La force ionique peut également (comme le pH) avoir un impact sur la capacité du sol ou du sédiment à retenir ou à adsorber les ETM. Une augmentation de la force ionique du milieu aura tendance à diminuer la capacité d'adsorption des ETM en favorisant leur complexation et à entraîner la floculation des colloïdes (**Sigg et al., 2000**).

V.2. Principaux mécanismes de rétention et de mobilisation

V.2.1. L'adsorption (et la désorption)

L'adsorption est un phénomène de surface, désignant l'accumulation d'espèces ioniques à l'interface entre les surfaces solides et une phase liquide (*Sposito, 1984 ; Deneux-Mustin et al., 2003*). Les molécules adsorbées ne sont donc pas dégradées, elles restent sous leur forme originelle. L'adsorption des polluants inorganiques dépend des propriétés physiques (porosité, surface spécifique) et de la réactivité des sites présents à la surface de l'adsorbant. Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Adsorption physique (échange ionique)

L'adsorption physique, appelée plus communément adsorption non-spécifique, fait intervenir des interactions faiblement électrostatiques permettant de substituer une espèce ionique d'un composé solide par une autre espèce ionique de même signe en solution (*Sigg et al., 2000 ; Deneux-Mustin et al., 2003 ; Hlaváčková, 2005*). Ce phénomène correspond à une compensation de charge dont le but est de maintenir l'électroneutralité (*Lions, 2004*). L'adsorption physique est fortement dépendante de la force ionique. Les principaux cations et anions concernés sont les alcalins et alcalino-terreux, les sulfates, les chlorures et les nitrates (*Deneux-Mustin et al., 2003*) et les principaux représentants des échangeurs d'ions dans les sols sont la MO et les argiles (*Hlaváčková, 2005*).

Adsorption chimique (complexation de surface)

L'adsorption chimique, plus couramment appelée adsorption spécifique, fait intervenir des liaisons chimiques et/ou des liaisons hydrogènes entre le soluté accepteur d'électrons et la surface des particules donneuses d'électrons (*Lions, 2004*). Cette liaison est dite spécifique, car elle n'est possible qu'entre des éléments ayant une configuration électronique « adaptée » (*Sigg et al., 2000*).

La MO et les (oxy)hydroxydes tels que la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou la gibbsite ($\alpha\text{-Al}_2(\text{OH})_6$) jouent un rôle important dans le transfert des polluants inorganiques. La présence de nombreux groupements fonctionnels réactionnels à comportement amphotère sur leur surface va favoriser ces transferts. Ces sites réactionnels sont généralement les groupements : hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), thiol (-SH) et amine (-NH₂) (*Lions, 2004*).

Ils ont la particularité de se protoner ou de se déprotoner selon la valeur du pH induisant une charge de surface variable à la surface de la MO et des (oxy)hydroxydes.

V.2.2. Complexation

Un complexe est un édifice polyatomique formé généralement d'un cation métallique central auquel sont liés par coordination, des atomes, des molécules ou des ions appelés ligands. Les liaisons de coordination sont une combinaison de liaisons électrostatiques et de liaisons covalentes en proportions variables selon les propriétés électroniques des atomes, des ions et des molécules impliqués (*Calvet, 2003*). Ces liaisons sont établies la plupart du temps entre un cation métallique, car leur structure électronique comporte des orbitales vacantes, accepteuses d'électrons (acides de Lewis), et une espèce chimique, telle qu'un atome, une molécule ou un ion, qui aura la particularité de disposer d'au moins un doublet d'électrons « non-liant » (base de Lewis), disponible pour interagir avec le cation métallique. Un complexe peut être formé à partir d'un ou de plusieurs ligands ou à partir de plusieurs ligands appartenant à la même molécule. Lorsque le ligand ne possède qu'un seul doublet d'électrons, qu'il ne peut former qu'une liaison de complexation, le ligand est dit « mono-denté ». À l'inverse, lorsque le ligand peut fournir plusieurs doublets électroniques, le ligand est dit « multi-denté ». Dans ce cas, on parlera davantage de chélate (*Calvet, 2003*).

Les principaux ligands complexants sont les molécules d'eau (H_2O), les hydroxyles (OH^-), les carbonates (CO_3^{2-}), les chlorures (Cl^-) et les sulfates (SO_4^{2-}). Toutefois, dans les sols et les sédiments, les cations métalliques peuvent également se lier avec des ligands cellulaires contenant des groupes $-OH$ (alcool), $-NH_2$ (amine), $-SH$ (thiol) ainsi qu'avec des ligands organiques issus des substances humiques. Il existe une multitude de sites de complexation susceptibles d'être rencontrés dans les substances humiques (*Caudron, 2004*). Quelques ligands mono-dentés et poly-dentés sont présentés dans la Figure I-7.

Remarque : Selon la nature des substances humiques, sous forme dissoute ou particulière, il serait plus juste de parler de complexation lorsque les substances humiques sont sous forme dissoutes, et d'adsorption de surface lorsque celles-ci sont présentes dans la phase solide (*Ashley, 1996*). L'adsorption de surface, autrement dit adsorption chimique est comparable à de la complexation de surface. Étant donné que le terme de complexation peut être employé dans les deux cas, celui-ci a été employé dans ce manuscrit afin de désigner au sens large l'adsorption et la complexation des ions métalliques (M^{2+}) par la MO.

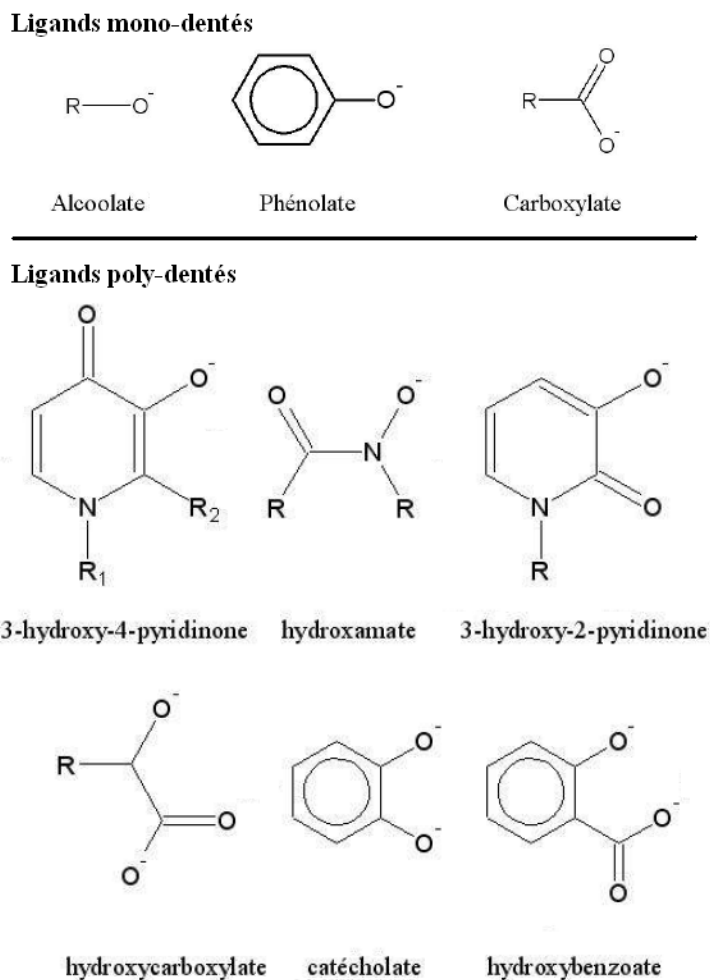


Figure I-7 : Ligands organiques mono-dentés et poly-dentés (Caudron, 2004)

V.2.3. Précipitation, co-précipitation

La précipitation et la co-précipitation font partie des principaux mécanismes de rétention des polluants inorganiques. Ces phénomènes correspondent au changement d'état d'une espèce (état dissous à solide) qui se traduit soit par un accroissement de la surface du solide, soit par la formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel.

La co-précipitation peut être définie comme la précipitation simultanée d'un agent chimique conjointement avec d'autres éléments (Alloway, 1990). Par exemple, le zinc peut précipiter avec les aluminosilicates en se substituant à l'aluminium tandis que le plomb peut se substituer au potassium dans les feldspaths. Cette précipitation est favorisée si la taille et la valence de l'élément substituant sont comparables à ceux de l'élément remplacé (Delmas-Gadras, 2000).

V.3. Influence de l'activité microbienne

La dynamique des polluants inorganiques et de la MO dans les sédiments et les sols ne dépend pas exclusivement des interactions physico-chimiques mais également des interactions biologiques liées aux activités métaboliques bactériennes et fongiques. Ces interactions biologiques interviennent sur la mobilité et l'immobilité des polluants métalliques présents dans les matrices solides (**Gadd, 2004 ; Deschamps et al., 2006 ; Braud, 2007 ; Huynh, 2009**).

Mobilisation

Les micro-organismes peuvent mobiliser les ETM par la lixiviation hétérotrophe, la lixiviation autotrophe, la chélation (métabolites microbiens et sidérophores⁷), et par la biométhylation (**Gadd, 2004**).

La lixiviation hétérotrophe est induite par des micro-organismes chimio-organotrophes. Les bactéries chimio-organotrophes utilisent comme source de carbone un substrat organique, tel que le glucose. À l'inverse, les bactéries chimio-lithotrophes utilisent comme source de carbone le dioxyde de carbone (CO₂) atmosphérique (**Gadd, 2004**). Les bactéries chimioorganotrophes tirent le plus gros de leur énergie de l'oxydation du glucose en CO₂. La dégradation du glucose conduit à l'acidification du milieu par la libération de protons et d'acides organiques (citrique et oxalique) (**Balland Bolou Bi, 2010**). La libération de protons dans le milieu peut mener à la dissolution de certaines espèces minérales telles que les carbonates, les silicates, les phosphates, les oxydes, les sulfures (**Huynh, 2009**), ainsi qu'à la désorption des espèces métalliques liées aux argiles et/ou à la MO. Les acides citrique et oxalique produits par des micro-organismes hétérotrophes peuvent également mener à la mobilisation des ETM via des phénomènes de complexation (**Wasay, 1998 ; Gounou, 2008**). La lixiviation hétérotrophe entraîne la libération et la mobilisation des éléments métalliques.

La lixiviation autotrophe est induite par les bactéries chimio-lithotrophes et acidophiles⁸. Ces bactéries assimilent le carbone du dioxyde de carbone et tirent majoritairement leur énergie de l'oxydation du fer ferreux (Fe²⁺) en fer ferrique (Fe³⁺) ainsi que des composés soufrés en H₂SO₄ (**Gadd, 2004 ; Braud, 2007**). Ces réactions conduisent à l'acidification du milieu par la libération d'H₂SO₄, et peuvent induire la mobilisation des éléments métalliques.

⁷ Chélateurs de fer synthétisés et sécrétés par des micro-organismes

⁸ Bactéries qui se développent dans des milieux très acides à l'inverse des bactéries alcalinophiles

Les sidérophores sont des composés de faible poids moléculaire qui sont produits en aérobiose par des champignons, des algues et de nombreuses bactéries (**Watteau, 1990 ; Diels et al., 1999 ; Huynh, 2009**). Les sidérophores sont des agents chélatants spécifiques du fer qui conduisent à la formation de complexes solubles dont les constantes de stabilité sont de l'ordre de 10^{29} à 10^{30} (**Watteau, 1990**). Ces molécules sont synthétisées lorsque le milieu présente une carence en fer (**Watteau, 1990 ; Diels et al., 1999**). Certains de ces sidérophores ont également de fortes affinités pour des métaux lourds (**Diels et al., 1999**). Ces molécules peuvent conduire à la solubilisation du fer et des éléments métalliques (**Diels et al., 1999**) ainsi qu'à leur accumulation dans les plantes via un transfert diffusif (**Huynh, 2009**).

La biométhylation repose sur l'action directe, dans des conditions aérobies et anaérobies, de micro-organismes tels que des bactéries et des champignons sur le degré d'oxydation de certaines espèces métalliques et métalloïdiques (**Gadd, 2004**). La biométhylation permet le transfert de groupements méthyle directement aux atomes tels que l'arsenic (As), le mercure (Hg), le plomb (Pb), le sélénium (Se), l'étain (Sn) ou encore le tellure (Te). Cette propriété induit leur volatilisation dans l'atmosphère (**Gadd, 2004 ; Braud, 2007 ; Huynh, 2009**).

Les processus d'oxydo-réduction induits par les micro-organismes peuvent conduire à la mobilisation ou à l'immobilisation des métaux, des métalloïdes et des composés organométalliques (**Gadd, 2004**). Par exemple, la solubilité du fer (Fe) et du manganèse (Mn) augmente suite à la réduction du $Fe_{(III)}$ en $Fe_{(II)}$ et du $Mn_{(IV)}$ en $Mn_{(III)}$, tandis que la solubilité de l'uranium (U) et du chrome (Cr) diminue suite à la réduction de l' $U_{(VI)}$ en $U_{(IV)}$ et du $Cr_{(VI)}$ en $Cr_{(III)}$ (**Gadd, 2004**).

Immobilisation

La biosorption implique la rétention des espèces métalliques organiques et inorganiques solubles ou insolubles, à la surface des cellules, mortes ou vivantes, des micro-organismes, des algues, des champignons et des plantes, par des mécanismes physico-chimiques tels que l'adsorption (**Gadd, 2004**). L'adsorption des espèces métalliques à la surface des cellules dépend de leurs propriétés de surface telles que les interactions électrostatiques et la nature des groupes fonctionnels. Les principaux groupes fonctionnels responsables de l'accumulation des espèces métalliques sont les groupes carboxylates et phosphates, ainsi

que les groupes amines (-NH₂) et thiols (-SH) (**Ledin, 2000**). L'accumulation des espèces métalliques par les cellules dépend également de leur âge. En effet, des cellules d'un jour peuvent accumuler moins d'éléments métalliques que les mêmes cellules âgées de 2 à 5 jours. Les cellules mortes doivent être prises en considération car leur capacité de biosorption peut être équivalente ou inférieure à celle des cellules vivantes (**Ledin, 2000**).

La précipitation des métaux peut être induite par l'activité microbienne. En effet, selon la nature des bactéries, celles-ci pourront conduire à la formation de sulfures métalliques (bactéries sulfato-réductrices) ou à la formation de phosphates, de carbonates ou d'oxalates métalliques (**Gadd, 2004**).

Les micro-organismes ont également un rôle important dans le devenir de la MO. Les bactéries hétérotrophes, présentes à l'interface eau-sédiment, auront tendance à décomposer la MO en produisant des substrats solubles alors que les procaryotes sulfato-réducteurs et méthanogènes, présents dans les couches profondes du sédiment, minéraliseront la MO en CO₂ et CH₄.

VI. Généralités sur le procédé de stabilisation/solidification par liants hydrauliques

Cette sixième partie bibliographique s'intéresse à la réactivité de la chaux et du ciment. Les procédés de fabrication de la chaux et du ciment ainsi que les nomenclatures cimentaires ont été décrits. La chronologie des réactions d'hydratation des différentes phases du clinker⁹ et de la chaux ainsi que la réactivité des différents produits d'hydratation du ciment avec le dioxyde de carbone ont été développées afin de mieux appréhender une partie des espèces minérales présentes dans la matrice d'étude suite au traitement.

Les procédés de stabilisation et de solidification emploient les caractéristiques des liants hydrauliques dans le but de réduire les risques sur l'environnement liés aux rejets éventuels des polluants organiques et inorganiques présents dans les matrices contaminées (**Sing-Ténière, 1998**).

La stabilisation, ou fixation chimique, est un procédé qui consiste à réduire le potentiel dangereux et/ou la lixivibilité des contaminants présents dans une matrice en faisant appel aux propriétés physico-chimiques d'un réactif (**Imyim, 2000**). Le réactif permettra de transformer les contaminants en des composés de formes plus stables (*i.e.* moins solubles, moins mobiles ou moins toxiques) (**Deschamps et al., 2006**) grâce à la formation de liaisons chimiques entre les contaminants et les constituants de la matrice (**Méhu, 2000**) ou entre les contaminants et les réactifs employés.

La solidification, est un procédé qui permet de transformer des déchets liquides, pulvérulents ou pâteux, en un matériau solide massif par le développement d'un réseau de liaisons entre les différentes particules. La solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux du déchet mais permet de réduire la lixivibilité des contaminants présents dans les déchets en réduisant la surface de contact et la perméabilité des déchets (**Imyim, 2000 ; Méhu, 2000 ; Deschamps et al., 2006 ; Mijno, 2007**).

Bien que ces deux procédés puissent être utilisés individuellement, en pratique, il est fréquent qu'ils soient employés conjointement, pour améliorer la stabilité des déchets (**Deschamps et al., 2006**). Un des procédés les plus utilisés actuellement consiste à

⁹ Composant du ciment ayant la forme d'un nodule cristallisé résultant de la cuisson, dans un four de calcination, d'un mélange dosé de calcaire et d'argile

incorporer les déchets dans une matrice cimentaire, à base de liant(s) hydraulique(s), ce qui permet à la fois de stabiliser et de solidifier les déchets (*Imyim, 2000*).

VI.1. Les principaux liants hydrauliques

Les liants hydrauliques sont des poudres fines, constituées de sels minéraux anhydres réactifs, qui se transforment en présence d'eau en un matériau compact, véritable roche artificielle (*AFNOR, 1994 b*). L'ajout de liants hydrauliques, dans un sol ou un sédiment, va donc modifier les propriétés minérales, physiques et chimiques du matériau de base. Le matériau résultant acquerra ainsi une cohésion permanente et des performances mécaniques accrues. Plusieurs liants hydrauliques existent et sont couramment employés tels que les cendres volantes, les laitiers de haut-fourneau, les fumées de silice, les schistes calcinés, les ciments ou encore les chaux hydrauliques (*AFNOR, 1994 b ; Diet, 1996 ; Imyim, 2000 ; Fantozzi-Merle, 2003*).

Les cendres volantes sont le résidu du dépoussiérage électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes provenant du courant de gaz/fumée des chaudières des centrales thermiques au charbon. Elles peuvent avoir des propriétés pouzzolaniques¹⁰ et hydrauliques. L'ajout de cendres volantes permet une réduction de la perméabilité. Les bétons résultants sont ainsi plus performants en termes de résistance et de durabilité. Les laitiers de haut-fourneau sont des sous-produits de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Ils sont obtenus par refroidissement rapide (trempage) de la scorie fondue provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Les fumées de silice résultent de la réduction du quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliage de ferrosilicium. Leur action confère au béton une structure plus compacte. Les schistes calcinés sont obtenus par cuisson de schistes bitumineux dans un four spécial à une température d'environ 800°C. Ils ont de fortes propriétés hydrauliques et pouzzolaniques.

Dans notre étude, le procédé de stabilisation et solidification a été mis en œuvre par ajout de chaux et de ciment, c'est pourquoi l'étude bibliographique s'est orientée sur ces deux liants hydrauliques. La plupart des études réalisées dans ce domaine concerne les interactions entre ciment/sol et chaux/sol, cependant il existe une analogie entre les sols et les sédiments. La compréhension de la chimie et de la réactivité des liants hydrauliques est nécessaire pour mieux appréhender leur impact sur les sédiments.

¹⁰ Propriétés pouzzolaniques : qui ont la faculté de former à température ordinaire, en présence d'eau, par combinaison avec la chaux, des composés hydratés, stables

VI.2. Chimie de la chaux

VI.2.1. Fabrication de la chaux

La chaux naturelle est le résultat de la cuisson d'une roche calcaire à haute température (entre 800 et 1000 °C). La nature et la composition de la roche calcaire peut conduire à la formation de deux types de chaux naturelles : des chaux dites aériennes constituées de calcaire pur ou des chaux dites hydrauliques constituées de calcaire argileux. Selon la proportion d'argile, entre 8 et 15 %, la chaux sera plus ou moins hydraulique et résistante. Les deux types de chaux auront des utilisations qui leur seront propres. En effet, chacune aura ses avantages et ses contraintes :

- *la chaux aérienne* est plus onéreuse que la chaux hydraulique. Elle durcit exclusivement à l'air par réaction avec le CO₂ atmosphérique. Sa prise est lente (pendant 9 à 12 mois) et elle reste perméable à la vapeur d'eau ;
- *la chaux hydraulique* durcit au contact de l'eau et de l'air. Bien que son temps de prise dépende de la proportion d'argile, elle reste plus rapide (2 à 4 semaines) que la chaux aérienne. La chaux hydraulique, présente une bonne perméabilité à la vapeur d'eau et offre une meilleure résistance mécanique.

Il existe également des chaux dites non naturelles qui sont formulées à base de chaux naturelles et de ciment.

VI.2.2. Comportement de la chaux hydraulique

Au contact de l'eau du sol, la chaux vive (CaO) avide en eau va s'hydrater pour s'éteindre en formant de la portlandite (Ca(OH)₂), ce qui entraîne une consommation d'eau importante ainsi qu'un fort dégagement de chaleur (Q) (9) (**Rossi et al., 2007**).



L'évaporation favorisée par la réaction d'hydratation fortement exothermique a pour conséquence l'assèchement des sols fins argileux très imprégnés d'eau. La diminution totale de la teneur en eau peut être estimée à environ 1 % (en valeur absolue) par pourcent de chaux ajoutée (**Cabane, 2004 ; Dupraz et Zohry, 2007 ; Rossi et al., 2007**). L'abaissement de la teneur en eau est dû à l'évaporation favorisée par l'exothermicité de la réaction d'hydratation mais aussi à l'hydratation de la chaux vive en portlandite.

L'ajout de chaux dans un sol ou un sédiment provoque également, en quelques minutes, une modification de la qualité des argiles (floculation des argiles) par échange des cations alcalins (Na^+ , K^+ ...) avec des cations Ca^{2+} apportés par la chaux. Minéralogiquement, ce changement a pour conséquence la formation d'hydrates tels que les silicates de calcium hydratés (CSH) ou encore les aluminates de calcium hydratés (CAH). L'apparition de ces minéraux secondaires résulte des réactions pouzzolaniques par combinaison de la chaux et des minéraux argileux. Rekik et Boutouil ont observé une évolution microstructurale avec formation de composés hydratés tels que l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CaSO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) et la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (**Rekik et Boutouil, 2006**). Rhéologiquement, l'incorporation de chaux entraîne une amélioration de la consistance qui se traduit par une augmentation de la limite de plasticité¹¹ s'accompagnant ou non d'une augmentation de la limite de liquidité¹² (**Cabane, 2004**).

Pour que le procédé de stabilisation se déroule normalement, il est préférable de faire l'ajout de chaux avant celui du ciment. En effet, pour limiter les actions inhibitrices sur la prise du ciment induites par les acides humiques, l'ajout de chaux permettra de former des humâtes de calcium qui sont sans action nocive vis-à-vis du ciment (**Croisé, 1964**). Il est également préconisé lorsque la matrice à traiter est humide, d'ajouter de la chaux en premier. Par cette action, l'assèchement des matrices humides les amènera à un état optimal pour le traitement au ciment (**Anonyme, 2004**).

VI.3. Chimie des ciments

VI.3.1. Nomenclature sténographique et abréviation (Taylor, 1990)

Les formules chimiques des composés intervenant dans la chimie des ciments sont souvent exprimées comme une succession d'oxydes élémentaires (**Renaudin, 1998**), de telle sorte que l'aluminate tricalcique anhydre ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) ou le silicate tricalcique anhydre (Ca_3SiO_5) seront écrits respectivement $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ et $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Pour simplifier l'écriture de ces phases solides, l'industrie cimentière a introduit une nomenclature sténographique désignant les principaux oxydes (**Moudilou, 2000**). Ainsi, C désigne CaO , A désigne Al_2O_3 et S désigne SiO_2 . Selon cette nomenclature, l'aluminate tricalcique devient C_3A et le silicate tricalcique devient C_3S . Les notations sténographiques les plus fréquemment employées sont les suivantes :

¹¹ Caractérise la transition entre un état plastique et un état liquide

¹² Caractérise la transition entre un état solide et un état plastique

C = CaO	S = SiO ₂	A = Al ₂ O ₃	F = Fe ₂ O ₃
M = MgO	K = K ₂ O	N = Na ₂ O	T = TiO ₂
P = P ₂ O ₅	H = H ₂ O	Š = SO ₃	Č = CO ₂

VI.3.2. Fabrication et composition des ciments

Le constituant principal des ciments est le clinker. Celui-ci est obtenu à partir de la cuisson à haute température d'un mélange de calcaire et d'argile en proportion 80/20 (*Deschamps et al., 2006*). Le mélange, appelé « cru » ou « farine » dans l'industrie cimentière, est introduit en amont d'un four rotatif, dans lequel il va progresser lentement par gravité. Un gradient thermique, de 100°C à 1500°C environ, est établi entre l'entrée et la sortie du four (Figure I-8). Au fur et à mesure de sa progression, le cru va subir une série de réactions chimiques en fonction de l'élévation de la température : on parlera de clinkérisation (*Moudilou, 2000*).

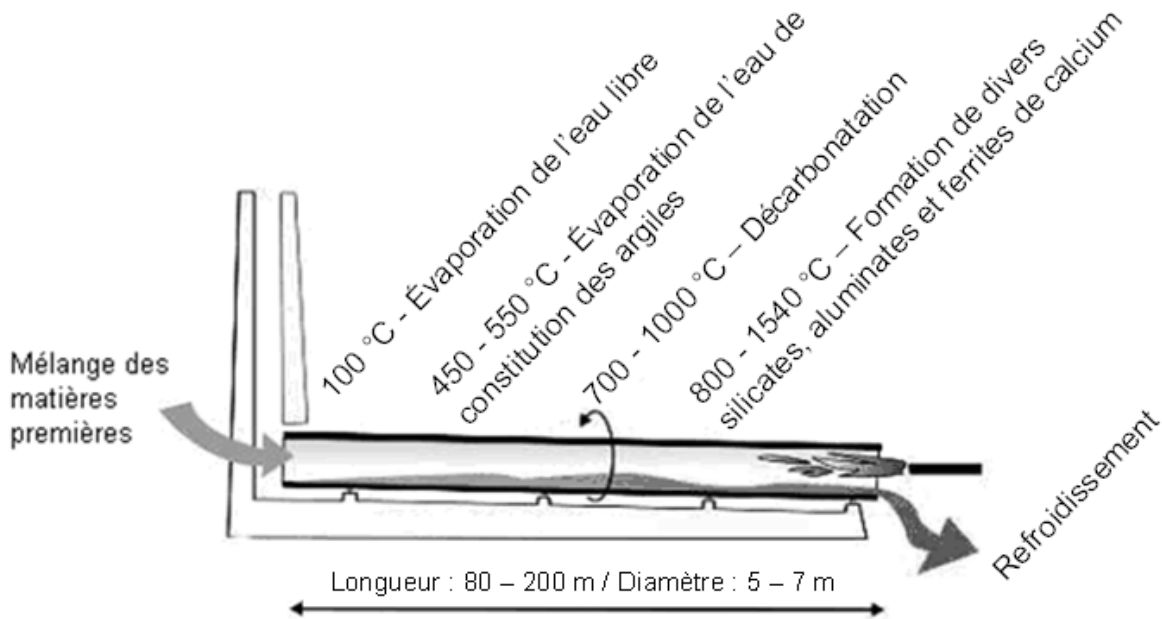
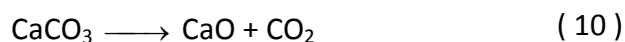


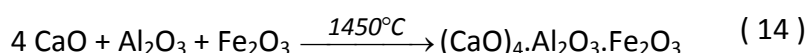
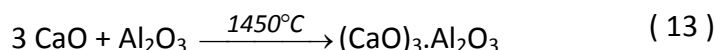
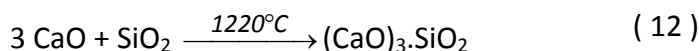
Figure I-8 : Principe du four à ciment adapté de (*Boeraeve, 2011*)

À partir de 700 °C, la première réaction de transformation de clinkérisation commence à se produire. Le carbonate de calcium, issu du calcaire, subit une réaction de décarbonatation entraînant la formation de chaux vive (CaO) et un important dégagement gazeux de CO₂ selon la réaction (10) :



Sous l'effet de la chaleur, les réactions de clinkérisation se poursuivent. Les constituants de l'argile, principalement constituée de silice (SiO₂), d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de fer

(Fe₂O₃), vont se combiner à la chaux pour donner des silicates et des aluminates de chaux, selon les réactions (11), (12), (13) et (14) :



À la sortie du four, les nodules incandescents sont brusquement refroidis à 100 °C par trempage. La composition minéralogique du clinker est alors de quatre constituants majeurs (albite, bélite, célite et ferrite) ainsi que quelques espèces mineures telles que du périclase (MgO), de la chaux libre (CaO), et des sulfates alcalins (K₂SO₄ et Na₂SO₄) (**Sanchez, 1996**). La répartition de ces phases minéralogiques est synthétisée dans le Tableau I-6 (**Taylor, 1990 ; Moudilou, 2000 ; Deschamps et al., 2006**) :

Tableau I-6 : Composition minéralogique moyenne d'un clinker (% massique)

Noms		Formules			Proportions
Alite - silicate tricalcique	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	/	(CaO) ₃ ·SiO ₂	50 à 70 %
Bélite - silicate bicalcique	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	/	(CaO) ₂ ·SiO ₂	15 à 30 %
Célite - aluminat tricalcique	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	/	(CaO) ₃ ·Al ₂ O ₃	5 à 15 %
Ferrite - ferro-aluminat tétracalcique	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	/	(CaO) ₄ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	5 à 15 %

Une fois que le clinker est refroidi, les cimentiers ajoutent généralement 3 à 5 % de gypse CaSO₄·2H₂O, qui agit comme un régulateur de prise, pour obtenir du ciment Portland (**Caucheteux, 2002 ; Deschamps et al., 2006**). En l'absence de gypse, la réaction d'hydratation des composés du clinker serait trop brutale et entraînerait une fausse prise du ciment.

VI.3.3. Type de ciment – désignation normalisée

Le ciment le plus couramment utilisé dans le secteur du BTP, ainsi que dans les procédés de stabilisation/solidification, est le ciment Portland classique. Cependant, il en existe plusieurs types avec des propriétés particulières différentes. Afin de les différencier, il est aisé de se référer à la désignation européenne. En effet, la dénomination du ciment, quel qu'il soit, doit répondre à plusieurs critères.

Tout d'abord, le fabricant doit indiquer que le produit est un ciment par l'abréviation **CEM** (pour « cement » en anglais). Les ciments couramment employés sont subdivisés en cinq types principaux en fonction de la nature des constituants qui entrent dans leur composition. La dénomination des ciments (CEM) est donc complétée par un chiffre romain : **I, II, III, IV ou V** indiquant le type de ciment.

CEM I	Ciment Portland (95 à 100% de clinker)
CEM II	Ciment Portland composé (65 à 94% de clinker)
CEM III	Ciment de haut fourneau (5 à 64% de clinker)
CEM IV	Ciment pouzzolanique (45 à 89% de clinker)
CEM V	Ciment aux laitiers et aux cendres (20 à 64% de clinker)

Pour chaque type de ciment, la proportion des constituants peut être précisée. La teneur en clinker est indiquée par une lettre **A, B ou C** et les constituants, autres que le clinker, sont indiqués par la lettre **L** pour le calcaire, **S** pour le laitier de haut fourneau, **D** pour la fumée de silice, **V** pour les cendres volantes siliceuses, **W** pour les cendres volantes calciques, **Z** pour les pouzzolanes et **T** pour les schistes calcinés.

Les ciments sont également répartis en 3 classes de résistance. La résistance d'un ciment est la résistance mécanique à la compression mesurée à 28 jours, conformément à la norme NF EN 196-I. Trois classes de résistance sont couvertes : **32.5, 42.5 et 52.5**. Chacune de ces classes peut également être codée par une lettre **R ou N**. En effet, si le ciment présente une résistance au jeune âge (2 ou 7 jours) plus élevée que la classe normale correspondante (N) alors la lettre N sera remplacée par la lettre R.

Le marquage **CE** exprime que le produit est apte à l'usage dans la mesure où il satisfait aux réglementations européennes et communautaires en matière de santé, sécurité et respect de l'environnement.

Certains ciments ont des propriétés particulières qu'il est nécessaire de préciser par une notation spécifique. Par exemple, les ciments pour travaux à la mer (**PM**) ont une résistance accrue à l'agression des ions sulfate en présence d'ions chlorure, les ciments **ES** conviennent pour des travaux en eau à haute teneur en sulfate, et les ciments **CP1** ou **CP2** ont des teneurs en sulfure limitées. Ces caractéristiques ne sont pas incompatibles et peuvent être associées.

Pour finir la marque **NF** atteste un haut niveau de qualité pour les ciments. Associée au marquage CE, elle apportera une garantie complémentaire sur la composition, les performances et le contrôle des produits.

VI.3.4. Hydratation du ciment Portland

Un ciment Portland est initialement un matériau complexe constitué de quatre phases minérales principales. Cette complexité s'accroît par la suite car de nouvelles phases hydratées apparaissent dans la matrice cimentaire suite à l'hydratation du ciment. L'hydratation du ciment met en jeu un nombre important de réactions chimiques complexes qui s'amorcent dès le début du gâchage et qui se poursuivent dans le temps (*Glasser, 1997*). De plus, les composés obtenus, suite aux premières réactions, peuvent à leur tour interagir entre eux, ainsi qu'avec les espèces minérales initialement présentes dans le clinker, aboutissant à de nouveaux composés. Seules les principales réactions sont présentées, avec leur équivalent en notation cimentière.

En présence d'eau, les différents silicates et aluminates forment des hydrates, pratiquement insolubles dans l'eau, d'où les phénomènes de prise et de durcissement en présence d'eau. Les réactions induites par l'hydratation des composés anhydres du clinker vont également définir les propriétés mécaniques des pâtes de ciment (dureté et résistance) (*Diet, 1996*). L'exothermicité des réactions permet d'établir chronologiquement l'état d'avancement des réactions d'hydratation des différentes phases minérales constitutives du ciment par la mesure du dégagement de chaleur.

Selon les auteurs, le mécanisme d'hydratation du ciment peut être décrit en deux à cinq phases. Le nombre de phases varie en fonction du découpage des différentes réactions d'hydratation qui s'effectuent au cours du processus. Afin d'apporter un maximum d'informations sur l'hydratation des différents hydrates constitutifs du ciment, le mécanisme d'hydratation sera décrit en cinq phases (*Diet, 1996 ; Sanchez, 1996 ; Glasser, 1997 ; Imyim, 2000 ; Brault, 2001 ; Fantozzi-Merle, 2003 ; Mounanga, 2003 ; Peyronnard, 2008*).

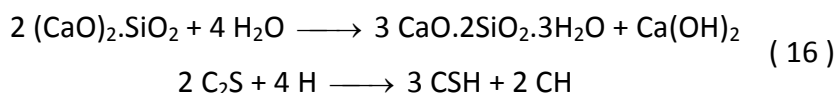
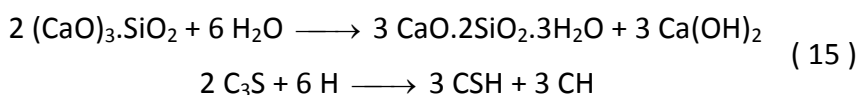
Phase 1 : Période de gâchage. L'hydratation immédiate conduit à un fort dégagement de chaleur et à l'alcalinisation de l'eau de gâchage (pH \approx 13). Au cours de cette première phase, dont la durée est de l'ordre de quinze minutes, les espèces les plus solubles telles que les sulfates et le calcium issus du gypse, les silicates tricalciques et les silicates bicalciques vont rapidement passer en solution entraînant la formation de tobermite et d'ettringite. La tobermite est un gel constitué de silicates de calcium hydratés, souvent appelé CSH dû à sa

stœchiométrie approximative, complexe et encore mal définie. Il s'agit davantage d'un mélange de silicates de calcium produits au cours de l'hydratation (*De Windt et Badreddine, 2007*). Selon les auteurs, le ratio Ca/Si des CSH peut varier de 0,85 à 2 et la quantité d'eau qui leur est associée dépend du milieu environnant (*Sanchez, 1996 ; Brault, 2001*).

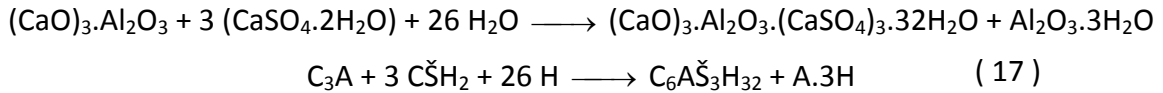
Phase 2 : Période dormante. Peu de réactions ont lieu durant la période dormante, dont la durée est estimée entre deux et six heures. L'absence de réaction, hormis la formation des CSH et de l'ettringite qui se poursuit, conduit à un faible dégagement de chaleur. La dissolution des constituants anhydres du ciment est fortement ralentie suite à la formation d'un « film protecteur » autour de chaque grain anhydre (C₂S et C₃S) du clinker. Durant la période dormante, les ions en solution vont s'assembler et donner naissance à des « germes » d'hydrates.

Phase 3 : Période de prise. Suite à la période dormante, le film protecteur est rompu permettant l'hydratation des silicates de calcium, ce qui conduit inévitablement à la formation de « nouveaux » CSH. Parallèlement l'eau de gâchage devient saturée en chaux, ce qui induit la formation de portlandite (Ca(OH)₂) qui se cristallise sous forme de plaquettes hexagonales, de structure feuilletée dans les pores des CSH (*van der Sloot et al., 1997 ; Brault, 2001*). Ces réactions sont exothermiques et peuvent servir de catalyseur à la réaction d'hydratation. La période de prise est marquée par un dégagement de chaleur plus important que lors de la première période (gâchage). Au cours de l'hydratation, les couches d'hydrates en périphérie des grains anhydres croissent et s'interpénètrent formant un gel continu reliant les grains. Ce qui se traduit par la rigidification du matériau. Le durcissement de la pâte de ciment est principalement dû à l'hydratation des silicates de calcium (*Sanchez, 1996*).

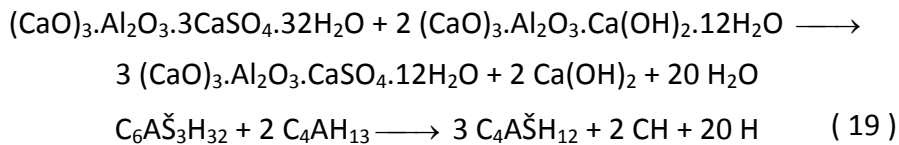
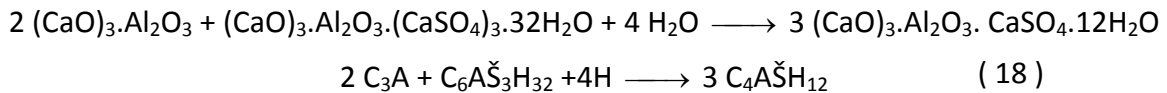
Les mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation de l'alite (C₃S) (15) sont identiques aux mécanismes d'hydratation de la bélite (C₂S) (16), cependant la cinétique d'hydratation est plus lente et la quantité de portlandite formée est plus faible (*Moudilou, 2000*).



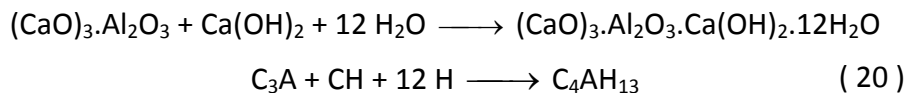
Phase 4 : Période de durcissement. Pendant cette période, dont la durée est estimée à plusieurs mois, l'hydratation des grains anhydres du clinker se poursuit. Parallèlement, la célite (C₃A) et la ferrite (C₄AF) interagissent avec le gypse environnant pour former de l'ettringite (17). La réactivité de la célite et de la ferrite sont similaires, c'est pourquoi seules les réactions de la célite sont décrites (substituer « A » par « AF » dans les réactions en notation cimentaire) :



L'ettringite précipite et cristallise dans les cavités des CSH sous forme d'aiguilles. Celle-ci pourra également se dissoudre partiellement et contribuer à la formation de monosulfoaluminates de calcium hydratés en réagissant soit directement avec C₃A et C₄AF (18), soit avec leur produit d'hydratation (19) (*Imyim, 2000 ; Brault, 2001*).



Il se peut que la quantité de gypse ajoutée au clinker ne soit pas suffisante pour faire transformer toute la célite et la ferrite en ettringite. De ce fait d'autres hydrates vont se former en réagissant avec la portlandite présente dans le milieu (20) (*Sanchez, 1996 ; Mijno, 2007*).



Phase 5 : Période de ralentissement. Lorsque la couche d'hydrates formée à la surface des grains de ciment est suffisamment épaisse, les réactions d'hydratation sont ralenties voire stoppées. L'hydratation de l'alite (C₃S) et de la célite (C₃A) n'évolue plus après 28 jours. En revanche, l'hydratation de la bélite (C₂S) et de la ferrite (C₄AF) peut s'effectuer sur plusieurs années tant que la teneur en eau dans la pâte de ciment est suffisante. En règle

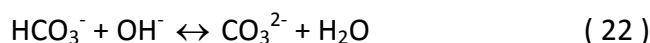
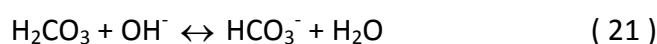
générale, une matrice de ciment est supposée chimiquement stable au bout de 6 mois (**Brault, 2001**).

À la fin du gâchage, les principaux produits issus de l'hydratation du ciment sont les CSH, la portlandite et l'ettringite (**De Windt et Badreddine, 2007**). Les CSH et la portlandite constituent respectivement environ 60 à 70 % et 20 à 30 % d'une pâte de ciment. L'ettringite et le monosulfo-aluminate de calcium hydraté représentent seulement 5 à 15 % de la pâte de ciment hydraté (**Gervais, 1999 ; Jaafar, 2003**).

VI.3.5. Réactivité des produits d'hydratation du ciment avec le dioxyde de carbone

La carbonatation des phases cimentaires est un phénomène lent qui se déroule en plusieurs étapes. Le gaz carbonique doit pénétrer et diffuser dans la texture poreuse du matériau pour parvenir à se dissoudre dans la solution interstitielle des pores. Pour cette raison, la teneur en eau du matériau joue un rôle prépondérant. En effet, la carbonatation est une réaction qui a lieu en milieu aqueux. La vitesse de carbonatation est contrôlée physiquement par la diffusion du dioxyde de carbone dans l'eau interstitielle. Si le matériau est saturé en eau, la diffusion du CO₂ sera extrêmement difficile. Inversement, si le matériau est trop sec, la quantité d'eau ne sera pas suffisante pour dissoudre le CO₂ (**Gervais, 1999**). Il semble que la nature du matériau joue également un rôle sur la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une carbonatation maximale. Les travaux de Rendek ont mis en évidence que le taux d'humidité maximal permettant aux MIOM d'absorber un volume maximum de CO₂ est compris entre 12 et 18 % (**Rendek, 2006**) alors que l'humidité relative optimale pour carbonater des bétons est comprise entre 40 et 80 % (**Gervais, 1999 ; Jaafar, 2003 ; Hyvert, 2009**).

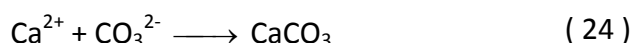
Le passage en solution du dioxyde de carbone et les propriétés chimiques de l'acide carbonique (H₂CO₃) qui en résulte, vont entraîner une consommation des ions OH⁻ présents dans la solution interstitielle du matériau et par conséquent induire une baisse significative du pH. En effet, l'acide carbonique formé est une molécule instable qui se comporte comme un diacide faible selon les réactions (21) et (22) (**Thiery, 2005 ; Hyvert, 2009**).



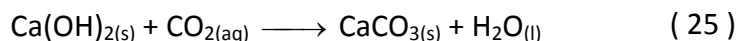
À l'équilibre l'ion hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et l'ion carbonate (CO_3^{2-}) ont des domaines de prédominances qui leur sont propres. Pour un pH supérieur à 10,3, c'est la forme CO_3^{2-} qui prédomine et pour un pH compris entre 6,3 et 10,3, c'est la forme HCO_3^- (**Thiery, 2005**). Les mécanismes prépondérants, contrôlant le pouvoir tampon du matériau, sont généralement induits par la dissolution de la portlandite, des CSH et dans une moindre mesure de l'ettringite.

Carbonatation de la portlandite

La portlandite est souvent désignée comme le composé majoritaire réagissant avec l'acide carbonique (H_2CO_3). Il s'agit d'une réaction irréversible qui entraîne la formation de calcite, selon les réactions (23) et (24) (**Hyvert, 2009**) :



Le mécanisme réactionnel de carbonatation de la portlandite peut être simplifié selon la réaction (25) (**Regnault et al., 2005 ; Hyvert, 2009**) :

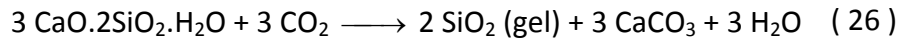


La carbonatation de la portlandite induit la libération d'eau de structure mais surtout une prise de masse du matériau liée à la formation de la calcite (**Gervais et al., 2004**). Cette prise de masse est directement liée à la quantité de CO_2 piégée (**Rendek, 2006**). Lorsque la portlandite est épuisée, le pouvoir tampon du matériau est alors contrôlé par la dissolution des CSH et de l'ettringite (**Gervais et al., 2004**).

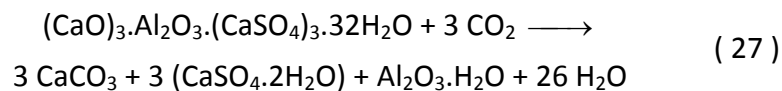
Carbonatation des CSH et de l'ettringite

Bien que les CSH constituent majoritairement une pâte de ciment, ils ont un pouvoir tampon beaucoup moins important que celui de la portlandite. Les mécanismes de dissolution des CSH sont assez complexes car les CSH décrivent une multitude de phases solides de rapport Ca/Si variable. Pour cette raison, il existe dans la littérature, différentes écritures réactionnelles de carbonatation des CSH (**Valls et Vázquez, 2001 ; Gervais et al., 2004 ; Thiery, 2005 ; Huijgen et Comans, 2006 ; Hyvert, 2009**). Cependant tous ces auteurs

s'accordent à dire que la carbonatation des CSH s'accompagne d'une libération d'eau de structure, d'une formation de calcite et d'une formation de gel de silice amorphe. Dans le but d'illustrer l'attaque chimique des CSH par le dioxyde de carbone, la réaction de Valls (26) est proposée (**Valls et Vázquez, 2001**) :



Bien que l'ettringite se trouve en faible quantité dans les matériaux cimentaires, celle-ci se carbonate très vite et peut également avoir un effet tampon sur la matrice. La carbonatation de l'ettringite produit du gypse, qui est très soluble dans l'eau et très réactif, un gel d'alumine et libère de l'eau de structure (**Gervais, 1999 ; Valls et Vázquez, 2001 ; Hyvert, 2009**). L'attaque chimique de l'ettringite par le dioxyde de carbone peut être écrit selon la réaction (27) (**Valls et Vázquez, 2001**) :



VII. Interactions entre les différents constituants de la matrice sédimentaire et les liants hydrauliques

Cette dernière partie bibliographique s'intéresse aux interactions potentielles entre ciment/MO, ciment/ETM, chaux/MO et MO/ETM. Ces diverses interactions doivent être prises en considération afin de mieux appréhender les mécanismes de fixation des polluants cibles de l'étude. Difficilement mises en évidence, ces différentes interactions permettront de traduire certains résultats expérimentaux en agrémentant le modèle géochimique.

VII.1. Réactivité du ciment

L'incorporation de déchets (tels que des sédiments) lors du gâchage du ciment entraîne d'importantes perturbations. Les multiples combinaisons physiques et chimiques qui peuvent s'établir entre les constituants de la pâte de ciment, les espèces minérales constituant le déchet ainsi que les polluants inorganiques ont une influence sur les mécanismes et/ou la cinétique de l'hydratation, ainsi que sur les propriétés finales du matériau durci (**Diet, 1996 ; Sanchez, 1996**). Les effets induits par les polluants inorganiques dépendront à la fois de leur nature, de leur forme chimique (spéciation) et de leur teneur (**Sanchez, 1996**). La compréhension de ces mécanismes est donc nécessaire dans l'étude comportementale de notre matériau.

Les polluants inorganiques présents dans l'environnement sont généralement véhiculés en solution dans l'eau. En parallèle, l'eau est également nécessaire au gâchage du ciment car elle joue un rôle important dans l'hydratation et la prise des liants hydrauliques. Il apparaît ainsi que la présence de polluants dans l'eau de gâchage interférera dans le mécanisme de stabilisation/solidification. Les polluants peuvent être piégés et/ou fixés dans le solidifiant selon plusieurs mécanismes (précipitation, sorption, insertion, piégeage mécanique).

L'incorporation de polluants inorganiques dans les matrices cimentaires est étudiée depuis plusieurs années. À ce jour, il existe plusieurs théories concernant la manière dont ces polluants sont piégés dans le ciment (**Bishop, 1988 ; Moudilou, 2000 ; Deschamps et al., 2006 ; Braud, 2007**).

Cas du plomb

Plusieurs études ont été menées dans le but d'identifier les mécanismes d'immobilisation du plomb dans les phases cimentaires ou d'étudier l'hydratation du ciment en présence de plomb (*Cartledge et al., 1990 ; Murat et Sorrentino, 1996 ; Pierrard et al., 2002 ; Bénard, 2003 ; Halim et al., 2005 ; De Windt et Badreddine, 2007*). Bien qu'il ait été démontré à plusieurs reprises l'affinité du plomb pour les CSH (*Bishop, 1988 ; Bénard, 2003*), certains auteurs semblent privilégier la formation d'hydroxyde de plomb ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) (*Sanchez, 1996 ; Halim et al., 2005 ; De Windt et Badreddine, 2007*).

En présence de la solution basique induite par l'hydratation du ciment, le plomb peut soit se substituer au calcium dans les CSH, les CAH et l'ettringite (*Bishop, 1988 ; Bénard, 2003 ; Deschamps et al., 2006*), soit être piégé dans la structure cristallines des CSH ou encore être fixé à la surface des CSH en réagissant avec les groupements silanols des CSH (*Brault, 2001*). L'effet retardateur sur la prise du ciment peut être induit par ces comportements mais également par la formation d'hydroxyde de plomb amorphe à la surface des particules anhydres du ciment (*Deschamps et al., 2006*). Par son caractère amphotère, le plomb peut aussi se combiner en milieu alcalin avec des hydroxydes pour former un ion complexe $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, plus stable que l'hydroxyde de plomb (*Moudilou, 2000*). En milieu très basique il est possible que le plomb forme des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de plomb $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$ (*Deschamps, 2009*). Dans l'environnement cimentier, ce cation complexe peut s'adsorber à la surface des silicates et/ou précipiter sous forme de sulfates (*Imyim, 2000*).

Cas du cuivre et du zinc

Les modes de rétention du cuivre et du zinc sont assez similaires à ceux du plomb. Ils précipitent sous forme d'hydroxydes retardant, par la même occasion, la prise du ciment (*Murat et Sorrentino, 1996 ; Deschamps et al., 2006*), ou se substituent au calcium dans la structure des CSH. Toutefois pour le zinc, certains auteurs s'accordent à dire qu'en présence de célite (C_3A) celui-ci précipite sous forme d'hydroxyzincite de calcium, autrement appelé hydrozincate ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (*Gervais, 1999 ; Brault, 2001*). Par son caractère amphotère, le zinc peut, comme le plomb, former un ion complexe ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) en milieu alcalin (*Moudilou, 2000*).

Cas de la matière organique

La MO provoque sur le ciment un retard de prise (**Glasser, 1997**). Ce retard traduit une interférence entre la MO et les réactions chimiques se déroulant au cours de l'hydratation des ciments (**Cabane, 2004**), ce qui affecte directement la polymérisation des CSH (**Valls et Vázquez, 2001**). Selon la nature et la teneur des composés organiques, il se peut que la MO puisse inhiber les réactions pouzzolaniques et/ou la prise du ciment (**Cabane, 2004 ; Harvey et al., 2010**). Dans le but d'améliorer l'hydratation du ciment, il est généralement préconisé de faire un prétraitement à la chaux afin de dégrader ou de détruire la MO. Afin de contrecarrer les effets de la MO contenue dans de la boue, Valls a, quant à lui, ajouté du chlorure de calcium dans sa matrice d'étude (**Valls et Vázquez, 2001**).

VII.2. Réactivité de la chaux avec la matière organique

Des études ont montré que la chaux avait un impact sur certaines matières organiques telles que les acides humiques et fulviques (**Harvey et al., 2010**). De par ses propriétés basiques, la chaux vive (CaO) aura tendance à attirer les protons présents dans le milieu. De ce fait, au contact de la MO, la chaux vive pourra induire une dégradation, une fragmentation voire une destruction des molécules organiques.

L'action significative de l'ajout de chaux serait la diminution de la teneur en Carbone Organique Dissous (COD) (de l'ordre de 0,4 à 25,5 %) et l'élimination des composés à haut poids moléculaires (50 000 Da) tels que les acides humiques (**Renou et al., 2008 b ; Renou et al., 2009 a ; Renou et al., 2009 b**). L'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de la morphologie des cristaux de carbonates de calcium, avec et sans présence de MO, après traitement à la chaux, a montré une modification structurale importante du précipité (**Renou et al., 2009 b**). Il paraît donc évident que la MO (acides humiques et fulviques) n'est pas juste éliminée. Celle-ci se retrouve piégée par co-précipitation avec le carbonate de calcium lors de la précipitation de la chaux. D'après les mêmes auteurs, les espèces qui ont précipité ou co-précipité lors du traitement à la chaux sont peu relarguées (**Renou et al., 2008 a**).

VII.3. Rôle de la matière organique dans la rétention et la mobilisation des polluants métalliques

Le rôle de la MO dans les sols ou les sédiments peut se rapporter à la capacité des acides organiques qui la composent (acides humiques et acides fulviques) à complexer les cations

métalliques. C'est en effet cette propriété qui est mise en avant dans tous les phénomènes de rétention d'ions majeurs et traces (**Lin et Chen, 1998 ; Town et Filella, 2000 a ; Town et Filella, 2000 b ; Garnier, 2004 ; Pernet-Coudrier, 2008**). La prise en compte du rôle de la MO dans la rétention ou la mobilisation des ETM est nécessaire pour correctement interpréter et prévoir leurs comportements. Cependant, compte tenu de la grande hétérogénéité structurale de la MO, due principalement à son origine, à sa composition, au processus de dégradation qu'elle subira, il est difficile de faire une estimation de l'impact réel qu'elle aura sur la rétention et la mobilisation des ETM.

Les constantes thermodynamiques de complexation des ligands (L) organiques sont encore mal connues. Dans la littérature, quelques valeurs peuvent être trouvées mais pour la plupart des cas, ces constantes ont été déterminées dans des conditions opératoires différentes (variabilité expérimentale) et avec des MO d'origine et de composition différentes (variabilité du système aquatique). Toutes ces différences rendent la comparaison et l'utilisation de ces données difficiles (**Town et Filella, 2000 a ; Town et Filella, 2000 b**).

Toutes les données publiées sur la complexation du Cu, du Pb et du Zn dans les eaux naturelles, avant les années 2000, ont été compilées et synthétisées par Town et Filella (**Town et Filella, 2000 a**). Pernet-Coudrier a repris ces travaux et les a résumés afin de montrer la dispersion et l'hétérogénéité des données publiées. Cette synthèse est retranscrite dans le Tableau I-7 :

Tableau I-7 : Paramètres de complexation du Cu, Pb et Zn (Town et Filella, 2000 a ; Pernet-Coudrier, 2008) ; log K : constante de complexation

	Cu	Pb	Zn
Log K (L ⁻¹ .mol)	3,7 – 15,5	3,95 – 12,83	7,4 – 10,7
Concentration ligands (L) (nmol.L ⁻¹)	6,8 – 126000	0,05 – 19000	0,92 - 2000

Depuis de nombreuses années les interactions entre la MO et les métaux traces sont définies par deux types de ligands appelés L1 et L2, dans le but d'expliquer les différents degrés de complexation des ETM (**Town et Filella, 2000 b ; Louis, 2008**). L1 serait un accepteur fort pour des valeurs de log K comprises entre 12 et 14, et L2 un accepteur plus faible avec des valeurs de log K comprises entre 8 et 10. Toutefois, l'existence physique de ces deux types de ligands n'est pas encore démontrée (**Town et Filella, 2000 b**).

VIII. Bilan et orientation des travaux de recherche

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en avant que les sédiments marins sont des matrices complexes ainsi que le siège de transformations biogéochimiques importantes qui peuvent avoir lieu à différents moments de la vie des sédiments : lors de la diagenèse précoce, lors de l'excavation des sédiments, lors de leur mise en dépôt et potentiellement lorsque ceux-ci subissent un traitement chimique, physique, biologique ou encore thermique. L'étude bibliographique a également permis de souligner la diversité des transformations biogéochimiques induites par les différents constituants présents dans une matrice sédimentaire, ainsi que par les liants hydrauliques. Ces transformations, responsables de la rétention et de la mobilité des ETM, vont provoquer une redistribution des ETM entre les espèces minérales, les produits d'hydratation du ciment, la MO et la phase liquide du sédiment traité via des réactions d'oxydo-réduction, d'adsorption, de complexation, ou encore de précipitation/co-précipitation.

L'évaluation des risques de pollution liés à ces matériaux nécessite une meilleure connaissance du comportement des matrices sédimentaires et de la mobilisation potentielle des polluants présents. Cependant, à l'inverse des matrices de type déchets, pour lesquelles il existe des méthodologies portant sur la caractérisation de base du comportement des déchets/matériaux en scénarios d'utilisation/stockage (**Kosson et al., 2002 ; AFNOR, 2006**), très peu d'investigations ont été conduites à ce jour concernant les matrices sédimentaires. Dans ce contexte et dans le cadre d'un programme de recherche sur les écotecnologies et le développement durable (PRECODD) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et intitulé "SEDiGEST" (gestion durable des sédiments de dragages des ports), les travaux présentés dans cette thèse visent à l'évaluation du comportement et de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans un sédiment marin stabilisé par un traitement à la chaux et aux liants hydrauliques. Dans cet objectif, une méthodologie, basée sur une caractérisation fine de la matrice solide par des analyses minéralogiques, thermiques et texturales (Chapitre II) et complétée par divers tests de lixiviation (Chapitre III) a été développée et appliquée sur la matrice d'étude. Afin de mieux appréhender le comportement chimique et la mobilisation des polluants inorganiques, un assemblage minéralogique a été réalisé à l'aide des résultats obtenus au cours de la caractérisation fine et des tests de lixiviation. Par la suite, cet assemblage a pu être validé par simulation à l'aide d'un logiciel géochimique (PhreeqC - Chapitre IV).

Caractérisation du solide

Chapitre II : Caractérisation du solide

I. Introduction

Ce premier chapitre de l'étude expérimentale a pour objectif d'identifier les principales caractéristiques minéralogiques, chimiques et physiques de la matrice d'étude. En outre, il est important de préciser que la matrice d'étude est un sédiment marin traité aux liants hydrauliques dont la formulation est issue d'un programme de recherche antérieur SEDIMARD. Par conséquent, les observations faites au cours de ces travaux ne peuvent pas être directement transposables à une matrice sédimentaire « fraîche ». L'identification des principales caractéristiques de la matrice d'étude permettra par la suite de mieux appréhender les processus bio-physico-chimiques pouvant intervenir dans la mobilisation potentielle des polluants inorganiques. C'est pourquoi, il est primordial que cette caractérisation dite « fine » soit la plus complète possible.

Ce chapitre est scindé en trois parties. La première est consacrée à la description de la méthodologie employée pour obtenir une caractérisation géochimique fine de la matrice d'étude. Cette méthodologie comprend différentes méthodes analytiques. L'association de ces méthodes analytiques permet d'obtenir la composition élémentaire de la matrice (analyses élémentaires) ainsi que des informations texturales (analyses granulométriques), minéralogiques (DRX, MEB couplé EDS, microscopie optique, microfluorescence X), thermiques (ATG/ACD). La seconde partie est consacrée à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus. Pour finir, la troisième partie dresse une synthèse et les conclusions relatives à ce chapitre.

II. Matériels et méthodes

II.1. Présentation de la matrice d'étude

Cette étude a été réalisée sur un sédiment provenant d'un port de pêche. Ce sédiment a été dragué en janvier 2007, ressuyé et aéré pendant 4 mois. En 2008, un volume de 5 m³ environ a été prélevé, mélangé et homogénéisé pour faire l'objet d'un traitement de stabilisation.

La première étape du traitement a consisté à cribler le sédiment à 20 mm et à stocker le sédiment criblé ($\varnothing < 20$ mm) dans des big bags. Le chaulage du sédiment criblé a ensuite été effectué en incorporant 10 % de chaux exprimé par rapport à la masse sèche de sédiment criblé. L'incorporation de la chaux dans le sédiment a été réalisée à l'aide d'une bétonnière en plusieurs gâchées (délayage et malaxage du ciment) (Figure II-1).



Figure II-1 : Photo prise lors de la mise en œuvre de la chaux dans le sédiment



Figure II-2 : Photo prise lors du séchage de la gâchée

L'incorporation de chaux dans le sédiment a provoqué une élévation de température et un dégagement de vapeur d'eau. La troisième étape a consisté à lier le sédiment chaulé avec du ciment, avec un pourcentage d'incorporation de 10 % par rapport à la masse sèche de sédiment chaulé (ciment CALCIA[®] : CEM I 52,5 N CE PM-CP2). L'incorporation du liant dans le sédiment a également été réalisée à l'aide d'une bétonnière en plusieurs gâchées. La quantité d'eau ajoutée lors du gâchage a été estimée à environ 17 % par rapport à la masse totale de la gâchée (= masse sédiment chaulé + masse ciment + masse eau). La gâchée a ensuite été étalée sur une géo-membrane et laissée à l'air pendant 28 jours pour sécher (Figure II-2). La quatrième étape a consisté à concasser grossièrement la gâchée à l'aide d'une pelle mécanique puis d'une masse. La gâchée a ensuite été broyée plus finement à

l'aide d'un concasseur, puis criblée à 20 mm avant d'être conditionnée dans des big bags ($\emptyset < 20$ mm).

Une fois que le sédiment traité a été transporté dans nos locaux, celui-ci a été homogénéisé, puis stocké dans des fûts à col large soigneusement fermés dans le but de minimiser le contact du sédiment traité avec l'air. Les fûts ont ensuite été conservés dans une chambre froide à une température de 4 °C dans le but de restreindre l'activité bactérienne.

Ce sédiment est appelé « sédiment traité » dans cette étude pour le distinguer du sédiment brut échantillonné dès la sortie de l'eau, et du sédiment AR collecté après la période d'aération et de ressuyage de 4 mois. La possibilité de comparer ces trois matrices devrait permettre de faciliter la compréhension du comportement du sédiment traité.

II.2. Analyses granulométriques

Les analyses granulométriques ont pour objectif de mesurer la distribution par taille des particules d'un échantillon. L'identification des différentes familles granulométriques qui constituent un échantillon permet par ailleurs de définir sa texture. L'obtention des différentes fractions granulométriques, via cette analyse, a également permis d'étudier plus finement la répartition des espèces minérales par diffraction des rayons X (DRX), ainsi que celle des éléments traces et majeurs par analyse du contenu total (TC).

Les caractéristiques granulométriques de l'ensemble des sédiments étudiés (brut, AR et traité) ont été identifiées par granulométrie laser (mastersizer 2000G® de Malvern) sur une gamme de 0,02 μm à 1000 μm , au Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE) de Vaulx-en-Velin.

II.2.1. Identification de la distribution granulométrique par granulométrie laser

Le principe de la granulométrie laser repose sur l'interaction entre un rayon laser incident et les particules en suspension dans un liquide qui induit des figures de diffraction. L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur constitué d'un ensemble de photodiodes. Le traitement mathématique et statistique de ces mesures fournit la répartition en volume des différentes fractions granulométriques de l'échantillon traduit sous la forme d'une courbe granulométrique exprimée soit en pourcentage cumulé soit en pourcentage volumique.

II.2.2. Fractionnement massique des différentes fractions granulométriques

La répartition massique des différentes fractions granulométriques est obtenue par pesée des fractions granulométriques isolées par tamisage sur la base de l'analyse laser. Il existe deux types de fractionnement : un fractionnement dit par voie sèche, et un fractionnement dit par voie humide. Chacune de ces techniques peut modifier la structure et la texture du matériau. Le fractionnement par voie humide peut entraîner la dissolution de certaines phases minéralogiques tandis que le fractionnement par voie sèche peut entraîner des phénomènes d'agrégation.

Dans cette étude, le fractionnement granulométrique a été effectué par voie sèche. Environ 1 kg de sédiment a été déposé sur une bâche en plastique afin qu'il puisse sécher à l'air durant 7 jours. Les fractions granulométriques ont ensuite été séparées grâce à l'utilisation d'un banc d'agitation et de tamis. Les tamis choisis (40 μm , 160 μm et 1 mm) correspondaient aux seuils de coupures déterminés lors du fractionnement granulométrique par granulométrie laser (cf. Figure II-8). Pour finir, chacune de ces fractions a été pesée.

II.3. Analyses élémentaires (contenu total)

Les analyses élémentaires ont conduit à la détermination des teneurs totales en éléments majeurs (Al, Fe, Mn, Si, Ca...) et en éléments traces (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn...) contenus dans les différents sédiments étudiés. Les teneurs respectives de chacun de ces éléments chimiques permettent dans un premier temps d'avoir une caractérisation globale des sédiments étudiés et dans un second temps d'effectuer des bilans matières lors des tests de lixiviation.

La détermination des teneurs totales suppose la mise en solution de la « totalité » de la phase solide (minéralisation), suivie de l'analyse des éléments chimiques présents dans la phase liquide par des méthodes spécifiques aux éléments étudiés. Il existe de nombreuses méthodes pour la préparation des échantillons de type sols, sédiments, roches ou encore boues de station d'épuration telles que la fusion alcaline, la digestion par micro-ondes ou encore les attaques acides. Quelles que soient les méthodes de mise en solution employées, celles-ci induiront toujours une sous-estimation plus ou moins importante de certains composés. Par exemple, la fusion alcaline suivie d'une dissolution acide entraînera la volatilisation de certains composés (tels que Hg, As, Se par exemple) alors que l'attaque aux acides chlorhydrique et nitrique, méthode dite à l'eau régale, entraînera la dissolution

partielle des silicates (*Imyim, 2000*). Concernant les différentes techniques d'analyses des éléments chimiques en solution, leurs contraintes sont propres à leurs limites de détections respectives. Les méthodes de mise en solution ainsi que les méthodes d'analyses employées sont décrites ci-après.

II.3.1. Méthodes de mise en solution

Fusion alcaline et dissolution acide

Ce procédé de mise en solution a été mis en œuvre par le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM-CNRS) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Vandœuvre-lès-Nancy. Les analyses élémentaires ont également été conduites par le SARM. Les éléments majeurs mis en solution ont été dosés par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES) sur un spectromètre Thermo Elemental IRIS à torche radiale. Les éléments traces ont quant à eux été dosés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) sur un spectromètre Thermo Elemental X7 à filtre quadripolaire. Bien que couvrant une large gamme d'éléments du tableau périodique, l'ICP-OES et l'ICP-MS ne permettent pas d'analyser la totalité des éléments. En effet, les éléments légers comme l'hydrogène ou les éléments difficiles à mettre en solution comme le carbone, l'oxygène, et le soufre ne peuvent pas ou sont difficilement analysables par ICP-OES. Pour cette raison, le soufre total a été dosé après combustion par un analyseur de soufre (Leco SC 144DR) avec détection InfraRouge (IR).

Avant que l'échantillon ne subisse une fusion alcaline, celui-ci a préalablement subi une opération de séchage à 105 °C ainsi qu'une opération de broyage. L'opération de broyage permet d'obtenir un échantillon homogène de granulométrie inférieure à 80 µm. Une fois que l'échantillon est réduit en poudre, celui-ci est incorporé puis mélangé à un « fondant » (métaborate de lithium, LiBO₂) dans des creusets en platine. Après la réalisation d'un verre alcalin, à haute température, à partir du mélange échantillon – LiBO₂, le verre subit une mise en solution à chaud par attaque à l'acide nitrique (HNO₃), avant l'analyse des éléments majeurs et traces.

Attaque à l'eau régale

Ce procédé de mise en solution a été mis en œuvre par le Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE) de l'École Nationale des Travaux Publics de l'État (ENTPE) de Vaulx-en-Velin. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire de Génie Civil et

d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES) sur un spectromètre séquentiel Jobin-Yvon Ultima 2, selon la norme NF EN ISO 11885 (**AFNOR, 1998**).

La mise en solution par attaque à l'eau régale consiste à mettre l'échantillon solide en contact avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique (6 mL de HCl à 30 % et 2 mL de HNO₃ à 65 %) dans des bombes en Téflon hermétique placées dans un four de minéralisation micro-ondes. Après concentration par ébullition du minéralisat, le résidu contenu dans la bombe en téflon est mis en suspension dans de l'eau ultra pure, avant l'analyse des éléments majeurs et traces.

II.3.2. Analyse des solutions aqueuses

ICP-OES

L'ICP-OES est une technique qui repose sur la mesure des émissions ioniques et atomiques des éléments chimiques présents dans un échantillon liquide. La mesure des émissions ioniques et atomiques est envisageable seulement si les molécules sont dissociées sous forme d'atomes et d'ions. Pour ce faire, l'échantillon liquide est injecté dans un plasma sous forme d'un brouillard fin grâce à un nébuliseur. Au cœur du plasma, les molécules qui constituent l'échantillon liquide, vont subir différentes étapes (décomposition, atomisation et ionisation) conduisant à la formation d'atomes et d'ions et à leurs excitations (passage de l'état fondamental à l'état excité). Lors de la relaxation, les atomes et les ions présents dans l'échantillon vont émettre des rayonnements caractéristiques correspondant aux réarrangements de leurs cortèges électroniques. L'émission d'énergie liée au réarrangement du cortège électronique va donner naissance à un photon, selon la relation de Planck (28) :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (28)$$

Avec h : constante de Planck

C : célérité de la lumière

ΔE : différence d'énergie entre état excité et état fondamental (ou intermédiaire)

Le nombre de photons émis étant proportionnel au nombre d'atomes de l'élément considéré, chaque élément peut ainsi être quantifié. La détection des photons est réalisée à

l'aide d'un spectromètre optique comprenant un dispositif de type photomultiplicateur. Toutefois, la quantification des éléments considérés impose un étalonnage préalable à partir d'étalons standards. L'ICP-OES permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppb ($\mu\text{g/L}$).

ICP-MS

L'ICP-MS est une technique qui repose sur la séparation par masse des ions correspondants aux éléments chimiques présents dans un échantillon liquide (**Paucot et Potin-Gautier, 2010**). Comme l'ICP-OES, cette technique est également basée sur les propriétés ionisantes de la source de plasma couplé par induction (ICP).

Lorsque l'échantillon liquide est injecté dans le plasma sous forme de brouillard fin, les ions créés dans le plasma vont être focalisés et transmis dans une enceinte sous vide contenant un analyseur de masse. Le spectromètre de masse va permettre de séparer les éléments ioniques selon le rapport de leur masse (m) sur leur charge électrique (z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique. Les ions sont ensuite collectés par un détecteur qui va convertir le courant d'ions en un signal électrique afin qu'il puisse être exploité sous la forme d'un spectre de masse par une interface informatique. L'ICP-MS permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppb ($\mu\text{g/L}$) ou ppt (ng/L) en fonction du type de spectromètre de masse utilisé.

II.4. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'étude, sans contact, utilisée couramment pour identifier les espèces minérales d'une matrice solide. Elle permet entre autres de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes, telles que l'aragonite et la calcite. Toutefois, si l'échantillon analysé contient une phase amorphe (ou vitreuse) importante, l'analyse DRX ne permettra d'avoir qu'une caractérisation partielle de la matrice solide.

Cette technique consiste à irradier un échantillon solide réduit en poudre très fine à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donnée sous un angle d'incidence (θ). Lors de l'irradiation du matériau cristallin, le faisceau de rayons X se verra diffracté, selon un angle θ spécifique à la distance interréticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et à la longueur d'onde λ du faisceau incident (**Broll, 1996**). Les

conditions de diffraction des rayonnements X sont connues et sont définies par la loi de Bragg qui s'exprime selon l'équation (29) :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (29)$$

Avec λ : longueur d'onde de la source (en nm)
 d : distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å)
 θ : angle entre le faisceau incident et le réseau plan (en °)
 hkl : indices de Miller : désignent la direction considérée dans le cristal

Ainsi, l'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle 2θ , selon la géométrie de Bragg-Brentano (Figure II-3).

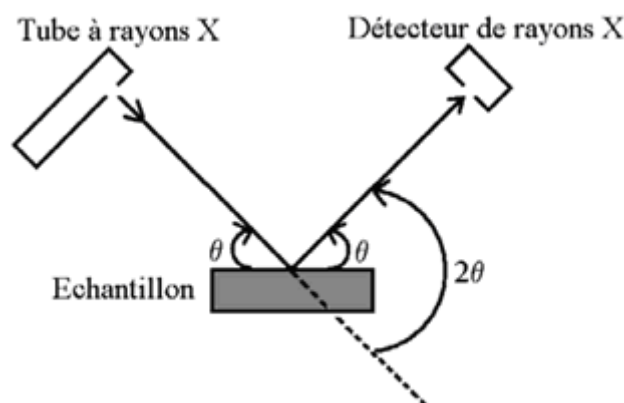


Figure II-3 : Définition des angles dans la géométrie de Bragg-Brentano

L'analyse des faisceaux diffractés se traduit sous la forme d'une figure de diffraction propre à la matrice. Ce diffractogramme exprime l'intensité des rayons X diffractés émis par l'échantillon en fonction de l'angle du détecteur et du canon à rayon X car les deux bougent simultanément. Celui-ci constitue « l'empreinte » des phases cristallines présentes dans l'échantillon. L'identification des minéraux est alors possible en comparant le diffractogramme obtenu avec ceux de toutes les phases cristallines connues.

L'analyse minéralogique qualitative des différentes fractions granulométriques des sédiments étudiés a été réalisée au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) d'Aix-en-Provence. Le diffractomètre utilisé (X'Pert Pro, PANalytical) est équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cobalt

($\lambda_{K\alpha} = 1,79 \text{ \AA}$), d'un monochromateur arrière et fonctionne avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA.

Les échantillons, après avoir été finement broyés manuellement dans un mortier en agate, sont disposés dans des supports cylindriques en acier permettant leur rotation (15 tr/min) au cours de l'analyse. Les diffractogrammes ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre 4° et 80° (2θ) avec un pas de $0,033^\circ$ et un temps de comptage de 4,7 secondes par pas. L'exploitation et l'indexation des espèces minérales ont été faites à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, à partir de la base de données Powder Diffraction File (PDF-2) distribuée par l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

L'analyse minéralogique semi-quantitative sur la fraction granulométrique inférieure à 2 mm du sédiment traité a été réalisée par l'Unité de Recherche et Service en Technologie Minérale (URSTM) de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. Le diffractomètre utilisé (Brücker D8 Advance) est équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) et fonctionne avec une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les diffractogrammes ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre 5° et 60° avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps de comptage de 1 seconde par pas. L'exploitation et l'indexation des espèces minérales ont été faites à l'aide du logiciel EVA à partir de la base de données Powder Diffraction File (PDF-2). La méthode de Rietveld a été appliquée à l'aide du logiciel TOPAS afin d'estimer les proportions de chacune des espèces minérales présentes dans l'échantillon.

II.5. Analyse par microfluorescence X

L'analyse par microfluorescence X est une technique d'analyse élémentaire sans contact. Celle-ci est employée dans le but d'obtenir des cartographies élémentaires X et de mettre en évidence des associations potentielles entre les éléments majeurs et les polluants, sur une section donnée.

Cette technique consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau de rayons X incident de sorte que les atomes qui constituent l'échantillon soient excités. Sous l'incidence du rayon X, l'excitation des atomes se produit par l'éjection d'un électron de leur cortège électronique. De cette façon, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune libérant ainsi de l'énergie sous forme de photons X. Ce phénomène va générer un spectre d'émission de fluorescence X caractéristique de la composition de l'échantillon. De plus ce phénomène est en compétition avec l'émission d'électron Auger (autre voie de

désexcitation). Il y a donc un rendement de fluorescence qui est propre à chaque élément. En connaissant le rendement de fluorescence, il peut être fait de l'analyse quantitative.

Ces analyses ont été réalisées par le Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement (CEREGE) d'Aix-en-Provence, avec un microscope analytique aux rayons X (XGT-7000, Horiba-Jobin Yvon). Cet équipement permet de réaliser des microanalyses X ponctuelles ainsi que des cartographies de répartition élémentaire (de Na à U) sur des zones pluricentimétriques avec des seuils de détection inférieurs à une centaine de ppm pour les éléments de transition. La source d'excitation est un rayonnement primaire produit par un tube à rayons X équipé d'une anode en Rhodium (Rh). La tension électrique appliquée est de 50 kV. Le faisceau de rayons X est focalisé à l'aide de capillaires (10 ou 100 μm de diamètre selon la résolution spatiale choisie). Le rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon est mesuré à un angle de 45° par rapport au rayonnement X incident grâce à un détecteur de rayons X en Silicium dont la résolution en énergie est de 145 eV pour la raie $K\alpha$ du manganèse (5,9 keV).

Bien que plus riche en polluants inorganiques, les fractions fines (telles que la fraction < 40 μm), du fait d'une plus grande homogénéité et d'une résolution spatiale instrumentale insuffisante ne permettent pas, lors de l'analyse par fluorescence X de :

- repérer des zones présentant de fortes concentrations en polluants et ainsi d'envisager des analyses minéralogiques de ces zones en micro-diffraction X (ce qui aurait permis d'identifier les phases porteuses de ces polluants),
- mettre en évidence des associations entre éléments en superposant les différentes contributions élémentaires de fluorescence avec un code couleur pour chaque élément.

Le choix de la fraction 160 μm -1 mm s'impose au vu des spécifications analytiques et des informations recherchées. Avant analyse, la fraction granulométrique étudiée a été préalablement saupoudrée sur un scotch double face (L = 44,03 mm, l = 15,39 mm) ne présentant pas de raies de fluorescence parasites.

Pour obtenir le signal définitif, 11 images ont été accumulées avec un temps de comptage de 1000 s par image. Les images ont été acquises à pression atmosphérique à 50 kV en utilisant un capillaire de 100 μm de diamètre.

II.6. Analyses microscopiques

II.6.1. Analyse par microscopie optique à réflexion

La microscopie optique est l'une des techniques analytiques, à l'échelle microscopique, la plus ancienne et la plus connue. Cette technique a su se développer dans diverses disciplines scientifiques, telles que l'étude des matériaux solides, au cours de ces derniers siècles. Il existe cependant deux techniques distinctes : la microscopie optique à transmission et la microscopie optique à réflexion. La première technique ne permet que l'étude des matériaux transparents, de type polymères. La seconde technique est quant à elle utilisée pour étudier des matériaux opaques. L'étude de matériaux opaques nécessite au préalable une préparation de l'échantillon par la confection d'une section polie. S'il s'agit d'un matériau meuble, une imprégnation préalable par une résine époxy est nécessaire. Dans cette étude, une résine époxy avec un durcisseur Epoxycure® ont été utilisés. La section polie a été effectuée à partir de quelques dixièmes de gramme de sédiment traité (fraction granulométrique inférieure à 2 mm). L'échantillon a été déposé dans un support cylindrique puis recouvert d'un mélange durcisseur et résine époxy avant d'être homogénéisé puis conditionné sous vide pour retirer un maximum de bulles d'air. La surface d'analyse de la section a ensuite été polie au moyen de papier diamanté, de suspension diamantée et de poudre d'alumine. La surface de la section polie du sédiment traité utilisée au cours de cette étude est de 4,71 cm³.

L'analyse par microscopie optique a été réalisée par l'Unité de Recherche et Service en Technologie Minérale de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue. L'étude a été réalisée à l'aide d'un microscope optique polarisant Nikon de type Optiphot 2-pol.

II.6.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à une analyse dispersive en énergie (EDS)

Cette technique a été employée dans le but d'obtenir des informations complémentaires à l'analyse par microscopie optique à réflexion et d'étudier les associations géochimiques du fer et du soufre, à l'échelle microscopique, via des microanalyses élémentaires.

Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un appareil voué à l'imagerie haute résolution. Cet appareil repose sur le même principe que le microscope optique à la différence qu'il

s'agit d'une source d'électrons et non d'une source de lumière visible. Le faisceau d'électrons est focalisé via un jeu de lentilles sur la surface de l'échantillon en un spot très fin. Un jeu de bobines permet de déplacer le faisceau de façon à balayer toute la surface de l'échantillon. Pour faire de l'imagerie électronique, l'échantillon est balayé ligne par ligne selon une matrice rectangulaire. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon produit trois types de signaux secondaires : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X. La détection des deux types d'électrons permet de reconstituer simultanément des images électroniques différentes. La détection des électrons secondaires permettra d'obtenir des informations sur la topographie (relief) de l'échantillon. La détection des électrons rétrodiffusés permettra quant à elle d'obtenir des informations sur la variabilité qualitative (contraste de densité) de l'échantillon.

Le couplage du MEB avec un détecteur de rayons X permet également de fournir des informations sur la composition élémentaire. La détection des photons X peut se faire soit par dispersion de longueur d'onde (ou WDS – Wavelength Dispersive Spectroscopy) soit par dispersion d'énergie (ou EDS - Energy Dispersive Spectroscopy).

Microanalyse X par EDS

La microanalyse X permet d'effectuer des analyses élémentaires ponctuelles par détection des raies d'émissions X caractéristiques des éléments. Les raies d'émissions sont générées lorsque les photons X sont émis. L'énergie d'un photon X est propre aux transitions électroniques de l'atome émetteur, de ce fait il est possible d'analyser de façon ponctuelle la composition élémentaire.

Appareillage

L'analyse par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS a été réalisée à l'Unité de Recherche et Service en Technologie Minérale (URSTM) de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue sur un microscope à pression variable (Hitachi S-3500-N) équipé d'un détecteur de rayons X (Link d'Oxford Instruments) relié à une plateforme de microanalyse (ISIS d'Oxford Instruments). Les images électroniques ont été prises en mode électrons rétrodiffusés sous un vide poussé, avec une tension d'accélération des électrons de 20 kV et un courant de 150 μ A. Les analyses en microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS ont été effectuées sur la même section polie préparée lors des analyses en microscopie optique à réflexion.

II.1. Analyses thermiques

Les analyses thermiques regroupent toutes les méthodes d'analyses qui permettent d'étudier l'évolution d'un paramètre physique ou d'une propriété d'un matériau en fonction de la température. Ces méthodes thermiques sont employées généralement dans le but d'identifier et de quantifier certaines espèces minérales présentes sous forme cristallines ou amorphes (*Loukili et al., 1999 ; Roszczynialski, 2002 ; Mounanga, 2003 ; Moropoulou et al., 2004 ; Scordia, 2008*). Toutefois, ces méthodes peuvent également être mises en œuvre pour caractériser la matière organique (*Kaibouchi, 2004 ; Rendek, 2006 ; Achour, 2008 ; de Brauer et al., 2010*). Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) de l'INSA de Lyon par Analyse Thermo-Gravimétrie (ATG) et Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD ou DSC : en notation anglaise).

II.1.1. Analyse thermogravimétrique

L'ATG est une technique qui consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température dans une atmosphère gazeuse contrôlée (azote, argon ou air) en fonction de la température ou du temps (*Scordia, 2008*). L'appareil est équipé d'une balance basée sur un mécanisme à fléau fonctionnant à partir d'une méthode de zéro. La force d'équilibrage électromagnétique, nécessaire pour maintenir constante la position de la partie mobile, renseigne sur la variation de masse. Cette force est proportionnelle au courant électrique circulant dans le « moteur électromagnétique » (*Daudon, 2001*).

Cette technique met en évidence les variations de masse, de façon quantitative, liées aux transformations ou aux réactions de l'échantillon au cours de cette analyse. Ces variations de masse peuvent être associées à des phénomènes de déshydratation, de déshydroxylation, de décomposition, d'oxydation, etc. Dans le but d'exploiter complètement les résultats obtenus par ATG et de mieux appréhender les plages de température des décompositions, il est généralement recommandé de travailler simultanément avec les courbes de dérivées thermogravimétriques (DTG).

II.1.2. Analyses calorimétriques différentielles

L'ACD est une technique qui consiste à mesurer les variations de flux thermique échangé entre une référence inerte et un échantillon, afin de les maintenir à la même température ($\Delta T = 0$) au cours d'un programme de température dans une atmosphère contrôlée. Cette technique fournit des informations qualitatives et quantitatives sur les processus de

transformation de l'échantillon via les variations de flux de chaleur. Les processus de transformation observés sont des processus endo ou exothermiques. Lorsque l'échantillon subit une fusion, une déshydratation, une décomposition, une transition vitreuse ou une pyrolyse, celui-ci va absorber de la chaleur (sens endothermique). *A contrario* lorsque l'échantillon subit une cristallisation, une oxydation, celui-ci va dégager de la chaleur (sens exothermique).

II.1.3. Appareillage

L'appareil utilisé est un Labsys TG/DSC 1600 de SETARAM, qui est un appareil de mesure couplé ATG/ACD. Cette mesure consiste à associer une mesure de température différentielle entre l'échantillon analysé et un échantillon de référence inerte, et une mesure de la variation de la masse. Le domaine de température s'étend de l'ambiante à 1600 °C sous azote ou de l'ambiante à 1100 °C sous air. La Figure II-4 présente l'ensemble de l'appareillage.

Le Labsys TG/DSC 1600 de SETARAM est constitué d'une structure intégrant le contrôleur et permettant d'associer le module balance à fléau avec les capteurs ACD dans un four à résistance métallique. Dans un tel calorimètre, les creusets en alumine (100 μ l) contenant l'échantillon analysé et l'échantillon de référence inerte (généralement un creuset vide) sont déposés dans des nacelles de manière symétrique dans un four. Les thermocouples placés sous les nacelles supportant l'échantillon et la référence, sont montés en opposition de telle sorte qu'en absence de transformation physico-chimique au sein de l'échantillon, la tension aux bornes du capteur soit nulle (**Achour, 2008**). Une circulation d'eau permanente dans l'enceinte du four permet de réguler la température pendant l'essai et d'assurer le refroidissement du four. L'appareil fonctionne avec un balayage de gaz, dirigé de bas en haut par deux coquilles qui entourent la tige de la canne de mesure. Les expérimentations ont toutes été effectuées avec une canne ATG/ACD ambiante/1600°C. Le dispositif expérimental et le schéma détaillant les éléments composant le calorimètre LABSYS sont représentés sur la Figure II-4. Les différents modules nécessaires à la mise en œuvre des expérimentations et à l'exploitation des courbes d'analyses ATG/ACD ont été pilotés à partir du logiciel multitâches « SETSYS » fourni par SETARAM.

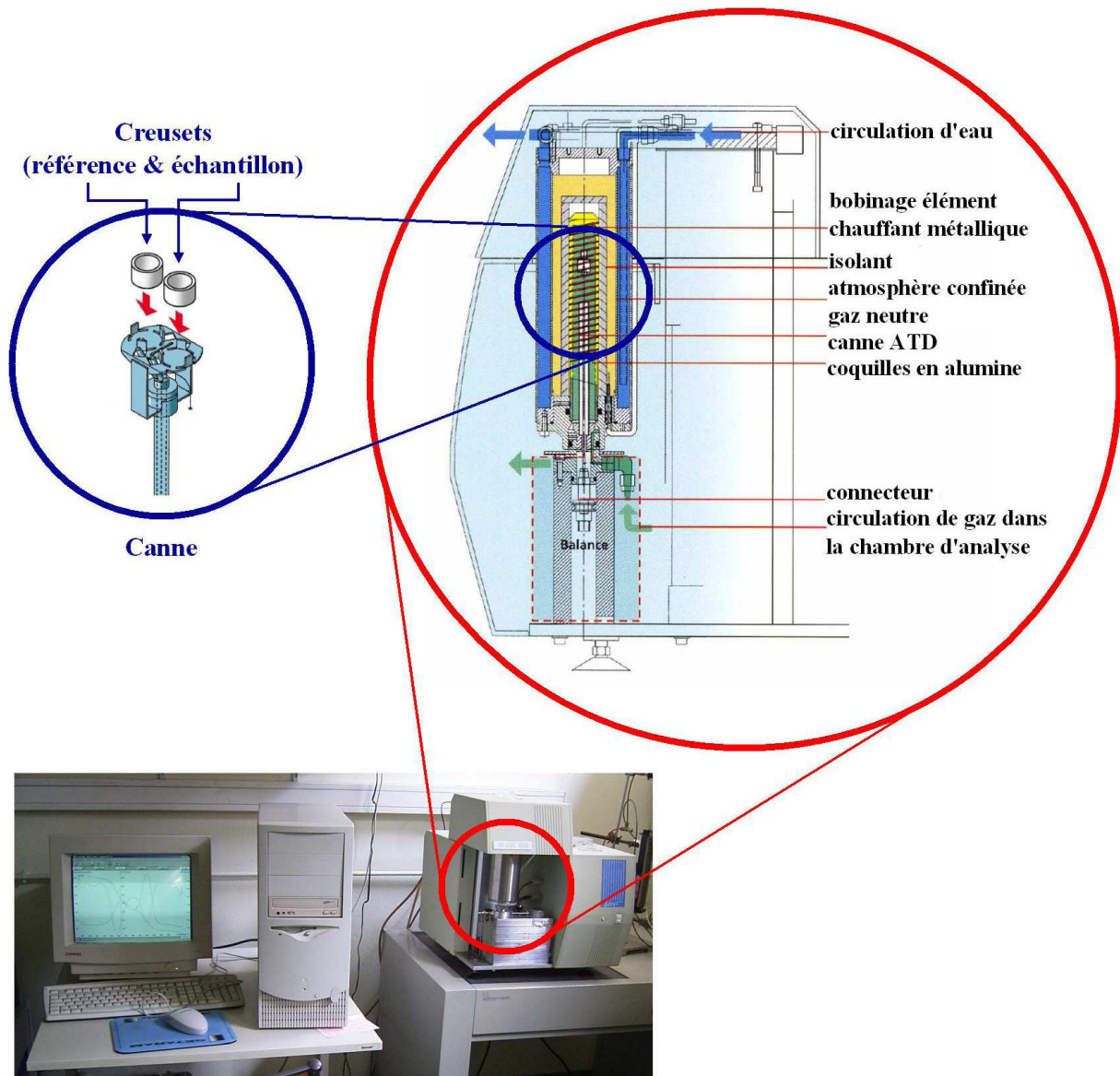


Figure II-4 : Dispositif expérimental et schéma détaillant les éléments composant le calorimètre LABSYS (d'après SETARAM) (Kim, 2010)

II.1.4. Conditions opératoires - Essais préliminaires

Le choix des conditions expérimentales est très important. En effet, des facteurs tels que la vitesse de chauffe, la nature du gaz de balayage, le type de creuset utilisé, la masse et même la granulométrie de l'échantillon vont intervenir sur le résultat de l'expérience (Achour, 2008). La plupart des études réalisées en ATG et/ou ACD au laboratoire (Kaibouchi, 2004 ; Rendek, 2006 ; Achour, 2008 ; Kim, 2010) ou ailleurs (Loukili et al., 1999 ; Roszczyński, 2002 ; Moropoulou et al., 2004 ; Scordia, 2008) sont généralement réalisées dans les mêmes conditions opératoires (vitesse de chauffe et atmosphère contrôlée). Dans nos expérimentations, notre choix s'est porté sur une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

II.1.4.1. Répétabilité des analyses par ATG/ACD – Courbe moyenne

Afin de vérifier la répétabilité des analyses par ATG/ACD, il est nécessaire que la préparation des échantillons soit rigoureuse. Dans cette étude, les échantillons ont été broyés manuellement à l'aide d'un mortier en agate. Afin de s'assurer de la bonne répétabilité des expériences, des triplicats ont été effectués sur le même broyat. Entre chaque analyse, l'échantillon broyé a été conservé dans un réfrigérateur à 4 °C sous gaz inerte (Argon). Pour permettre une comparaison directe entre les différents thermogrammes, il a également été nécessaire de travailler sur une prise d'essai de même masse, à quelques dixièmes de milligramme près. Dans cette étude la prise d'essai pour les analyses en ATG/ACD a été définie à $20,0 \pm 0,1$ mg.

Les analyses effectuées en ATG/ACD sur les échantillons de notre étude ont montré de bonnes répétabilités. Pour cette raison, les courbes ATG et ACD présentées dans ce document seront des courbes caractéristiques moyennes.

II.1.4.2. Déshydratation du sédiment traité avant analyse par ATG/ACD

Soumis à des températures inférieures à 200 °C, les produits de l'hydratation du ciment se déshydratent suite à l'évaporation de l'eau liée. La superposition de ce phénomène avec celui de l'évaporation de l'eau libre et cristallisée de la matrice d'étude ne permet pas de l'étudier convenablement. Comme la température d'évaporation de l'eau libre (100 °C) est différente de la température de déshydratation des phases cimentaires (130 °C), une procédure de séchage centrée sur l'eau libre a pu être envisagée.

Plusieurs procédures de déshydratation ont été mises en œuvre sur la matrice d'étude afin d'éliminer l'eau libre et cristallisée : évaporation de l'eau pendant 24 h à 105 °C, à 50 °C (dans une étuve thermostatée) et à température ambiante. Cependant, il s'est avéré que l'eau liée aux phases cimentaires subissait également la procédure de déshydratation. Pour y remédier, une procédure de déshydratation a été ajoutée dans la programmation de température de l'analyse ATG/ACD afin de réaliser une déshydratation « flash » de la matrice. Plusieurs essais d'optimisation ont finalement mis en évidence qu'une déshydratation à 50 °C pendant 1 h permettait de diminuer considérablement la quantité d'eau résiduelle et d'observer la déshydratation des phases cimentaires.

II.1.4.3. Optimisation des conditions d'analyse

Les essais ont été réalisés en triplicat sous atmosphère oxydante obtenue par balayage d'air (80 % N₂, 20 % O₂ – Linde Gas) à un débit fixe de 1,8 L.h⁻¹. À l'inverse d'une atmosphère inerte, l'atmosphère oxydante permet d'obtenir des informations sur la nature et la quantité de matière organique via sa combustion complète. Toutefois, certains tests ont été réalisés sous atmosphère inerte (balayage d'azote – Linde Gas de pureté 4.5) dans le but d'observer la décomposition des hydroxydes de calcium, car celle-ci se situe sur la même plage de température que la combustion de la matière organique (*Loukili et al., 1999 ; de Brauer et al., 2010*). Afin d'observer la décomposition des carbonates présents dans le sédiment traité, les expériences ont été réalisées sur une plage de température allant de l'ambiante à 900 °C. Les paramètres de réglage des analyses effectuées en ATG/ACD sont récapitulés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Paramètres de réglage des analyses thermiques

Paramètres d'utilisation	
Canne	DSC 1600 °C
Creuset	Al ₂ O ₃ (alumine) – 100 µl
Nature et débit du gaz de balayage	Air (80 % N ₂ , 20 % O ₂) – 30 ml/min
Programmation de déshydratation	50 °C pendant 1 h
Vitesse de montée en température	10°C/min
Plage de température	25 à 900 °C
Masse de prise d'essai	20,0 ± 0,1 mg
Texture des échantillons	Broyé

II.2. Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode factorielle en statistique multidimensionnelle. Cette méthode consiste à projeter un nuage de points (individus ou variables) dans un espace de dimension réduite à partir de deux axes factoriels, tout en perdant le moins d'informations possibles. En d'autres termes, cette méthode permet d'extraire l'essentiel des informations contenues dans des tableaux de données importants (individus-variables qualitatives) en mettant en évidence des similitudes (corrélation) ou des oppositions de comportement (anti-corrélation) entre des variables, via une représentation matricielle (matrice de corrélation) ou graphique (cercle de corrélation) se prêtant plus aisément à l'interprétation.

Au cours d'une étude statistique sur plusieurs tableaux de données, une comparaison entre les résultats des ACP est envisageable. Pour ce faire, il est nécessaire que les tableaux de données soient construits de la même manière. Cela signifie qu'ils doivent être constitués du même nombre de variables quantitatives contrairement au nombre d'individus statistiques qui peut quant à lui varier. Cependant, plus le nombre d'individus statistiques est grand, meilleure est l'analyse statistique.

Dans cette étude, l'analyse des tableaux de données a été réalisée à l'aide du logiciel ADE4. La rapidité d'exécution des lignes de calculs (produit matriciel...) du logiciel conduit directement aux matrices des coefficients de corrélation. La matrice de coefficients de corrélation d'un tableau de données est obtenue suite à plusieurs calculs (produits matriciels) détaillés dans le schéma qui suit (Figure II-5).

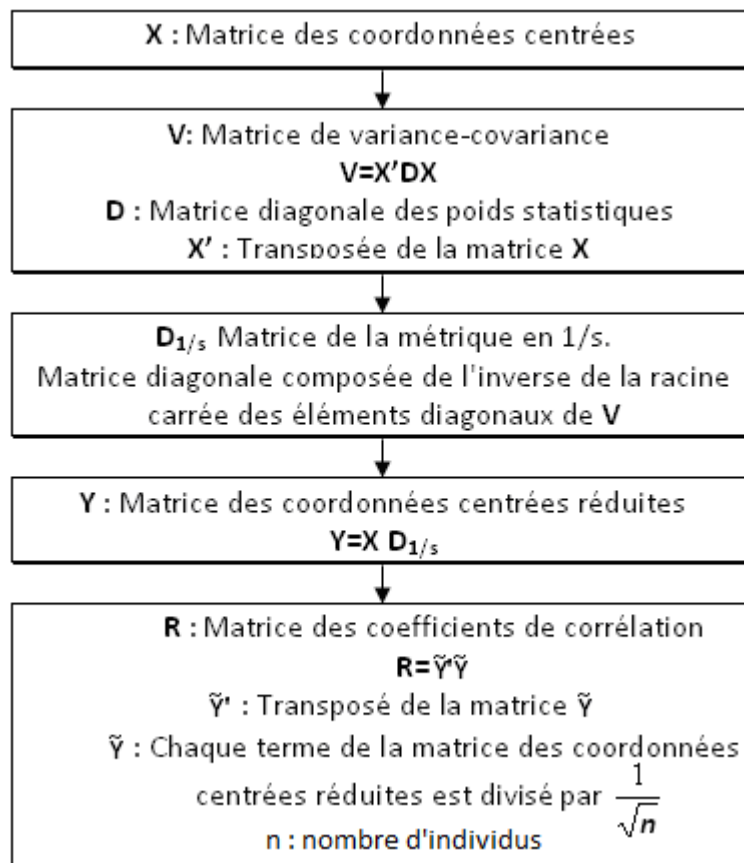


Figure II-5 : Détermination de la matrice des coefficients de corrélation à partir d'un tableau de données

L'exploitation des matrices des coefficients de corrélation met en évidence des associations entre les différentes variables. Tous les coefficients de corrélation (r) présents dans la matrice sont compris entre -1 et +1. La valeur du coefficient de corrélation peut être

interprétée de deux façons. Tout d'abord, si le signe est positif (corrélation), cela indique que la première variable augmente en même temps que la seconde et si le signe est négatif (anti-corrélation), cela indique que lorsqu'une des variables augmente l'autre diminue. Deuxièmement, si sa valeur est proche de 1, cela signifie que les deux variables sont fortement corrélées, si la valeur est proche de 0, cela signifie que les deux variables sont linéairement indépendantes. Si la valeur du coefficient de corrélation est comprise entre 1 et 0, il est possible de traiter cette donnée par l'intermédiaire du coefficient de détermination qui n'est autre que le coefficient de corrélation au carré (r^2). Exprimé en pourcentage, ce coefficient de détermination permet de juger de la réciprocité entre deux variables, l'influence que l'une pourrait avoir sur l'autre.

À partir de la matrice des coefficients de corrélation, il est alors possible de calculer les vecteurs propres et les valeurs propres qui lui sont associés. Le produit matriciel de la matrice des coordonnées centrées réduites avec les vecteurs propres permet d'obtenir la matrice en composantes principales. Ce nouveau jeu de données, permet de définir des axes factoriels qui serviront de base à la représentation graphique des variables initiales en fonction de leurs coefficients de corrélation, autrement appelée : cercle de corrélation. La constitution du cercle de corrélation se restreint généralement aux deux premiers axes factoriels, sous réserve que ceux-ci expliquent la majeure partie de l'inertie des informations contenues dans le tableau de données (variables initiales). La qualité de l'analyse en composantes principales s'évalue par la somme des pourcentages d'inerties représentés sur les axes factoriels choisis.

Le cercle de corrélation est une projection 2D d'un nuage des variables en 3D comme représenté sur la Figure II-6. Pour cette raison, le choix des axes factoriels est important. En se reportant à la Figure II-6, il peut être conclu que la variable D définit à elle seule l'inertie de l'axe factoriel F1 et que la variable C serait quant à elle mieux définie selon l'axe factoriel F3. Le choix des axes factoriels est fonction de la meilleure représentation du nuage de variables dans un espace de dimension réduit, c'est pourquoi il arrive que le choix des axes factoriels soit fait au détriment d'une variable telle que la variable C. Pour que deux variables soient effectivement corrélées telles que les variables A et B, il faut d'une part qu'elles soient proches du cercle des corrélations et d'autre part proches entre elles dans l'espace. De ce fait, lors de l'interprétation du cercle de corrélation, il est souhaitable de s'aider de la matrice de corrélation. L'usage de la matrice de corrélation permet de vérifier la corrélation entre certaines variables, car il se peut que deux variables apparaissent corrélées

sur la projection 2D alors qu'elles ne le sont pas, comme les variables A et B illustrées sur la Figure II-6.

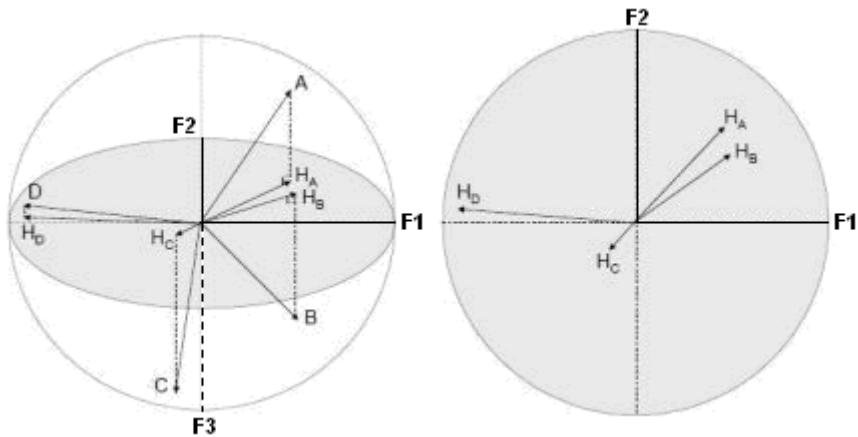


Figure II-6 : Représentation graphique du nuage des variables en 3D puis en 2D (cercle de corrélation) (Charpentier, 2009)

Cette analyse statistique a été employée à plusieurs reprises au cours de ces travaux. Une première analyse en composantes principales, présentée dans ce chapitre, a été réalisée sur l'analyse élémentaire des différentes fractions granulométriques des sédiments : brut, AR et traité. Des ACP ont également été réalisées au cours de l'étude sur l'évaluation de la mobilité potentielle des ETM présents dans les matrices d'études (Chapitre III).

III. Résultats et discussions

III.1. Analyse granulométrique

III.1.1. Fractionnement granulométrique

Les résultats de l'analyse granulométrique se présentent graphiquement sous la forme d'une "courbe granulométrique" tracée sur un diagramme semi-logarithmique. Le diagramme présente en abscisse la taille des grains en millimètres et en ordonnée le pourcentage massique cumulé. Le pourcentage cumulé exprime la proportion, en poids, par rapport au poids de l'échantillon sec, des grains dont la taille est inférieure à la taille portée en abscisse. Les courbes granulométriques représentant la répartition cumulée de chacun des sédiments sont illustrées Figure II-7.

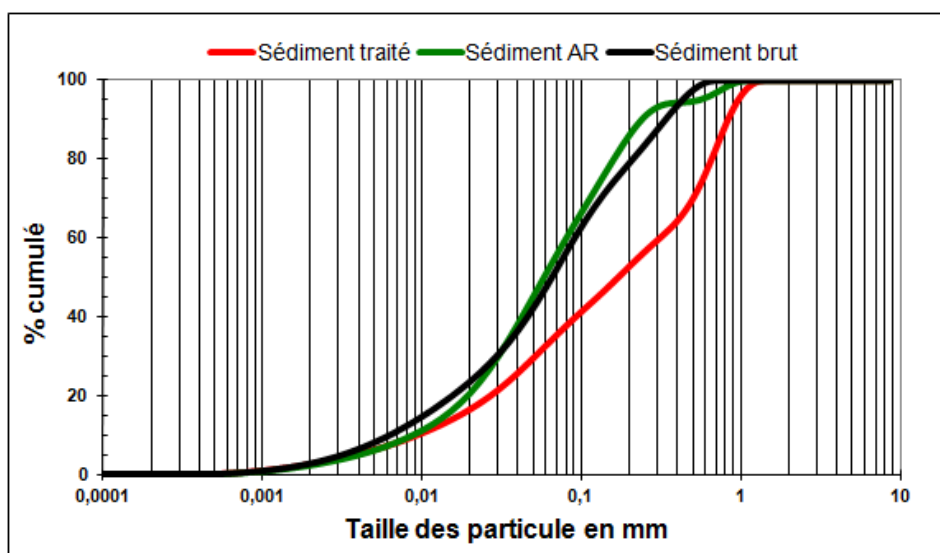


Figure II-7 : Fractionnement granulométrique cumulé des 3 sédiments (Brut, AR et traité)

L'allure générale des distributions granulométriques des sédiments brut et AR sont semblables. L'aération et le ressuyage semblent avoir eu peu d'effet sur la répartition granulométrique. Cependant, on observe un profil différent pour le sédiment traité. En effet, cette matrice présente une granulométrie plus grossière que les autres. Plus de 46 % des particules du sédiment traité ont une taille supérieure à 200 μm alors que les deux autres matrices montrent une proportion de fines plus importante (environ 84 %).

La représentation de la taille des grains en fonction du pourcentage volumique non cumulé permet une meilleure identification des différentes fractions granulométriques qui

constituent l'échantillon analysé. L'analyse du fractionnement granulométrique volumique du sédiment brut (et du sédiment AR) montre que celui-ci se partage en 3 fractions granulométriques distinctes : de 0 à 40 μm , de 40 à 160 μm et de 160 μm à 1 mm. Ces différentes fractions granulométriques sont caractéristiques du mode d'agrégation naturel du sédiment. La réponse des différentes fractions granulométriques du sédiment brut est représentée Figure II-8.

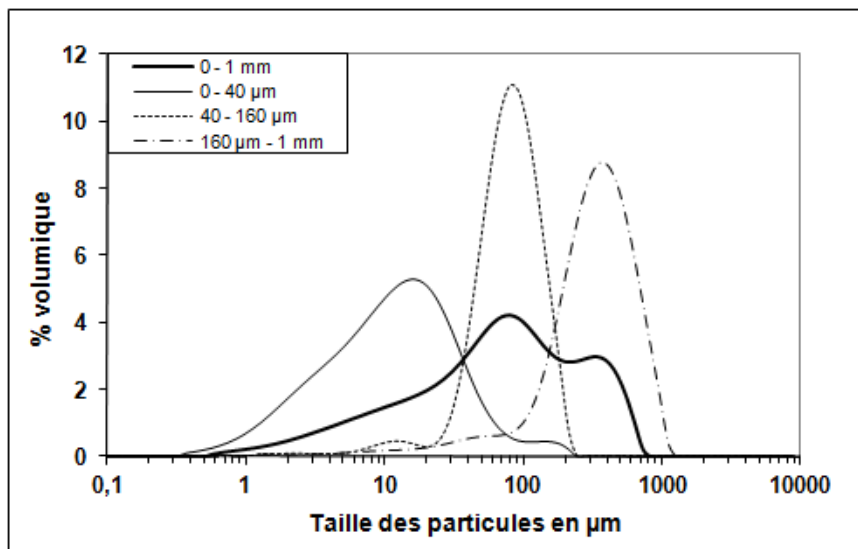


Figure II-8 : Fractionnement granulométrique volumique des différentes fractions du sédiment brut

Pour pouvoir comparer les différents sédiments étudiés, les coupures granulométriques choisies seront les mêmes. L'allure globale du fractionnement granulométrique volumique du sédiment traité montre une répartition des grains différente (Figure II-9). En accord avec les observations faites sur la Figure II-7, le fractionnement granulométrique volumique montre que le sédiment traité a une fraction granulométrie grossière plus importante. L'analyse graphique de la fraction granulométrique 160 μm – 1 mm met en évidence la présence de deux tailles de grains différentes à environ 200 et 800 μm . L'analyse du fractionnement granulométrique volumique du sédiment traité montre que celui-ci aurait du être découpé en quatre fractions granulométriques. Ce fractionnement pourrait être : 0 à 40 μm , 40 à 120 μm , 120 à 360 μm et 360 μm à 1 mm. Ces résultats montrent que le traitement aux liants hydrauliques a eu un impact direct sur le mode d'agrégation du sédiment.

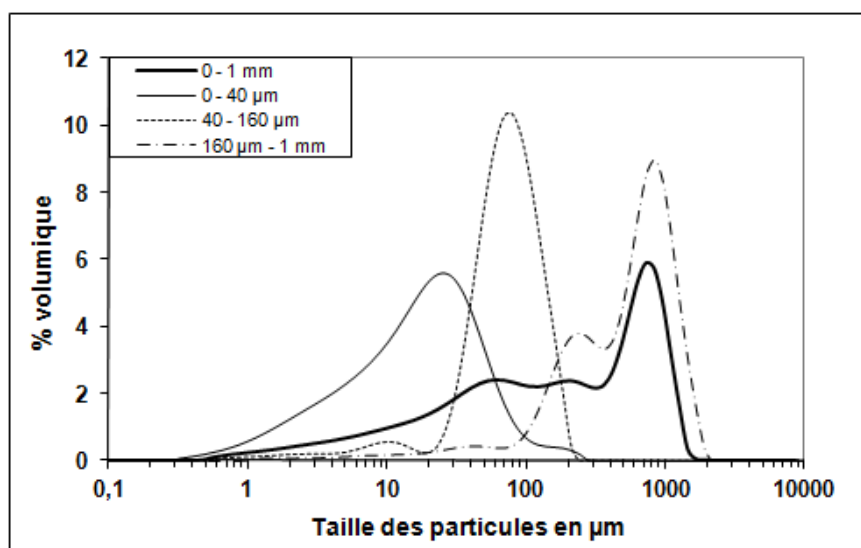


Figure II-9 : Fractionnement granulométrique volumique des différentes fractions du sédiment traité

III.1.2. Pourcentage massique des différentes fractions granulométriques de la matrice d'étude

Les pourcentages massiques obtenus pour chaque fraction granulométrique du sédiment traité sont rassemblés dans le Tableau II-2. En accord avec les observations faites sur la Figure II-7, le fractionnement en masse montre très clairement que la matrice est composée majoritairement de grains compris entre 160 µm et 1 mm. La fraction supérieure à 160 µm représente plus de 77 % de la matrice alors que la fraction limoneuse du sédiment traité est quasi inexistante. Celle-ci représente moins de 2 % de la matrice.

Tableau II-2 : Pourcentages massiques des différentes fractions granulométriques du sédiment traité

Taille des particules	Proportion (%)
< 40 µm	1,3
40 – 160 µm	21,5
160 µm – 1000 µm	57,6
1000 µm – 2000 µm	19,6

La texture granulométrique d'un sol ou d'un sédiment correspond à la répartition granulométrique par taille des espèces minérales. Cette répartition est indépendante de la nature et de la composition des espèces minérales présentes. Les espèces minérales sont généralement classées selon trois différentes tailles granulométriques : sable ($\varnothing = 2000$ à 63 µm), limon ($\varnothing = 63$ à 2 µm) et argile ($\varnothing < 2$ µm). Selon les proportions de ces fractions granulométriques, la texture du sol ou du sédiment peut être qualifiée de sableuse,

limoneuse ou argileuse. Dans ce contexte, la texture granulométrique du sédiment traité est définie par le pourcentage pondéral de la fraction grossière (160 µm – 1000 µm). Il peut donc être conclu que le sédiment traité est de texture sableuse.

III.2. Analyses élémentaires (contenu total)

L'analyse élémentaire de la fraction granulométrique inférieure à 2 mm des sédiments traité et AR a été réalisée selon deux procédés, par le LSE/LGCIE et le SARM. Ces deux procédés se distinguent principalement par la mise en solution des échantillons. En effet, le SARM a employé la fusion alcaline suivie d'une mise en solution acide tandis que le LSE a procédé à une attaque à l'eau régale. Étant donné que la méthode mise en œuvre par le SARM est plus à même d'extraire tous les éléments y compris ceux liés aux silicates, il a été convenu que leurs résultats seront utilisés pour la caractérisation physico-chimique des deux sédiments. Toutefois, comme le LSE/LGCIE a effectué des analyses élémentaires sur l'ensemble des fractions granulométriques (0-2 mm, 0-1 mm, 160 µm-1 mm, 40-160 µm, 0-40 µm) des sédiments brut, AR et traité, ces résultats ont été employés dans le cadre d'une étude comparative sur la répartition des éléments chimiques dans les différentes fractions granulométriques.

III.2.1. Composition moyenne des sédiments AR et traité

Les résultats de l'analyse élémentaire des sédiments AR et traité obtenus par ICP-OES et ICP-MS suite à la mise en solution par fusion alcaline et mise en solution acide sont présentés dans le Tableau II-3 (éléments majeurs) et le Tableau II-4 (polluants inorganiques).

Tableau II-3 : Teneurs en éléments majeurs des sédiments AR et traité. L'incertitude sur les mesures est comprise entre 5 et 10 % selon l'élément dosé¹³.

	g/kg							
	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	S	Si
Sédiment AR	58,1	96,6	19,8	11,0	0,2	17,4	9,8	212,1
Sédiment traité	47,6	144,5	17,8	7,2	0,2	12,5	8,4	163,9

¹³ Se référer à l'Annexe I

Tableau II-4 : Teneurs en polluants inorganiques des sédiments AR et traité et les valeurs seuils géode (N1 et N2) propres à chacun des éléments. L'incertitude sur les mesures est comprise entre 5 et 10 % selon l'élément dosé¹⁴.

	mg/kg					
	As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Sédiment AR	19,1	70,8	944,5	28,4	236,8	775,3
Sédiment traité	15,6	67,0	783,5	21,2	210,7	695,3
Seuil Géode N1	25	90	45	37	100	276
Seuil Géode N2	50	180	90	74	200	552

Le Tableau II-3 et le Tableau II-4 mettent en évidence que la majorité des éléments majeurs et des polluants inorganiques présents dans le sédiment traité sont en quantité moins importante que ceux présents dans le sédiment AR à l'exception du calcium. L'élévation de la teneur en calcium est justifiée par l'ajout de chaux vive (CaO) lors du procédé de stabilisation/solidification mis en œuvre sur le sédiment AR. Concernant les autres éléments, la dilution induite par l'ajout de chaux et de ciment ne permet pas, à elle seule, de justifier de la baisse significative des teneurs. De ce fait, il se peut que les éléments liés à la fraction mobilisable aient subi un lessivage lors de la mise en œuvre du procédé de stabilisation/solidification.

L'analyse du Tableau II-4 permet de constater que les deux sédiments sont fortement pollués. L'arsenic (As), le chrome (Cr) et le nickel (Ni) ont des teneurs inférieures au seuil géode de niveau N1. Par conséquent, leur mobilité potentielle n'a pas été investiguée dans cette étude. Étant donné que la teneur en mercure (Hg) est inférieure au seuil de détection de l'appareil de mesure ($< 3 \mu\text{g/L}$), cet élément n'apparaît pas dans le Tableau II-4. Il est à noter que la teneur en cuivre (Cu) est très largement supérieure au seuil géode N2 (environ un facteur 10 pour le sédiment AR et 9 pour le sédiment traité), et que celles du plomb (Pb) et du zinc (Zn) sont supérieures à ce même seuil. Pour cette raison, ces trois éléments sont les polluants cibles de cette étude.

III.2.2. Composition moyenne des différentes fractions granulométriques des sédiments : brut, AR et traité

Les résultats des analyses élémentaires des différentes fractions granulométriques des sédiments : brut, AR et traité, ont été obtenues par ICP-OES suite à la mise en solution par

¹⁴ Se référer à l'Annexe I

attaque à l'eau régale. La Figure II-10 et la Figure II-11 représentent la distribution des éléments suivis, en g/kg ou en mg/kg, en fonction de la nature du sédiment (brut, AR et traité) et de la fraction granulométrique : de la fraction granulométrique la plus grossière (couleur sombre) à la fraction granulométrique la plus fine (couleur claire)

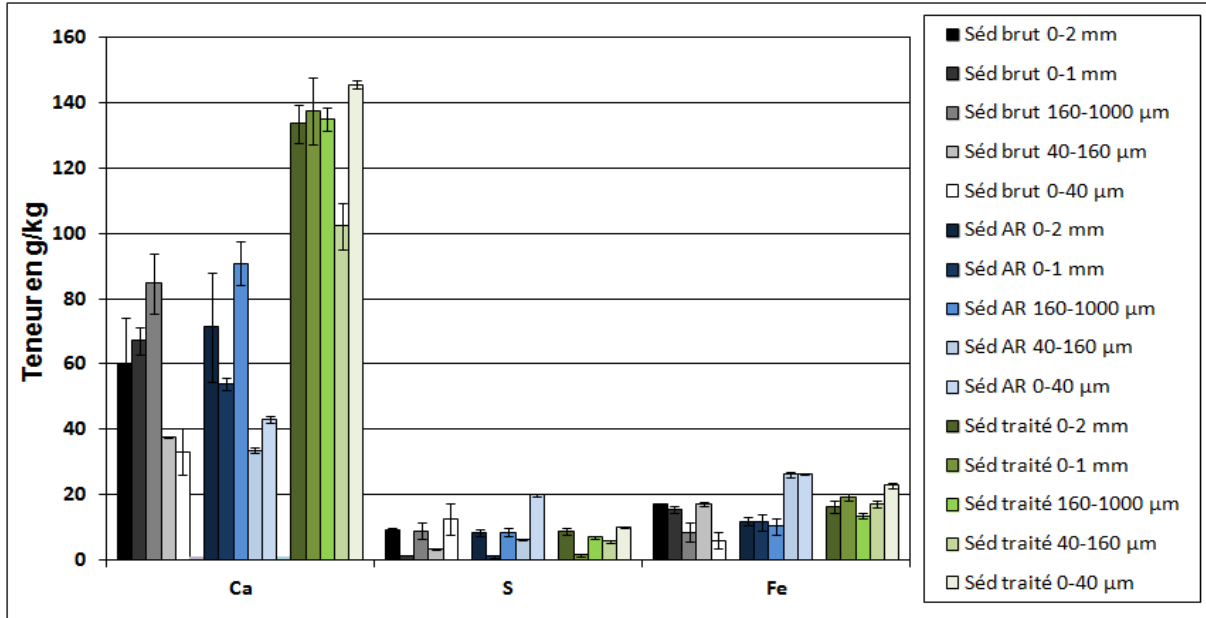


Figure II-10 : Répartition de trois éléments majeurs (Ca, S et Fe) dans les différentes fractions granulométriques des sédiments brut, AR et traité

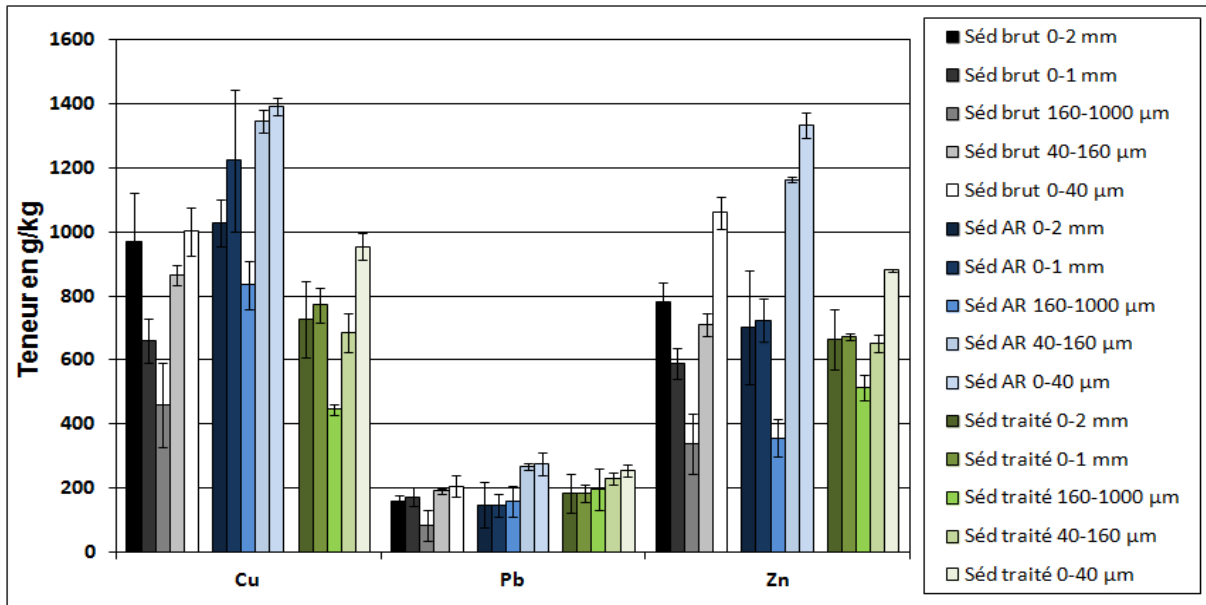


Figure II-11 : Répartition des trois polluants cibles (Cu, Pb et Zn) dans les différentes fractions granulométriques des sédiments brut, AR et traité

Que ce soit sur la Figure II-10 ou la Figure II-11, il est intéressant de constater que des différences significatives de composition élémentaires existent au sein des différentes fractions granulométriques des sédiments : brut, AR et traité. L'ensemble de ces résultats suggère que la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) est généralement la fraction la plus riche en éléments majeurs et en éléments traces, à l'exception du Ca dans le cas du sédiment brut et AR et du Fe pour le sédiment brut. L'analyse de ces deux figures permet également de souligner que les teneurs en éléments majeurs et traces, des différentes fractions granulométriques du sédiment traité, sont homogènes, avec tout de même un léger enrichissement dans la fraction fine.

III.2.3. Analyse statistique

Afin d'étudier l'homogénéité des fractions granulométriques du sédiment traité, une analyse statistique en composantes principales (ACP) a été mise en œuvre. Cette ACP a été réalisée sur l'ensemble des résultats obtenus lors de l'analyse des différentes fractions granulométriques (0 – 1 mm, 0 – 40 μm , 40 – 160 μm , 160 μm – 1 mm) des 3 sédiments (brut, AR, et traité). Dans ce contexte, les individus statistiques de l'ACP sont représentés par l'ensemble des fractions granulométriques qui constitue les trois matrices sédimentaires, et les variables qualitatives sont représentées par les éléments majeurs et traces présents dans les matrices.

Les résultats de l'ACP sont présentés sur la Figure II-12. Les deux premiers axes F1 et F2 de l'ACP représentent 69,8 % de l'inertie totale du nuage de points des données. Pour cette raison, la projection du nuage d'individus dans les plans F1 et F2 est acceptable.

L'approche selon la nature du sédiment est difficilement interprétable du fait de la très grande dispersion des individus et la proximité des barycentres¹⁵ des 3 sédiments. Cependant cette analyse met en évidence que la stabilisation à la chaux et au ciment entraîne une homogénéisation des caractéristiques chimiques des fractions granulométriques, sans modification majeure (Figure II-12) (**Carroget, 2010**).

¹⁵ Barycentre : Représentation des moyennes pondérées

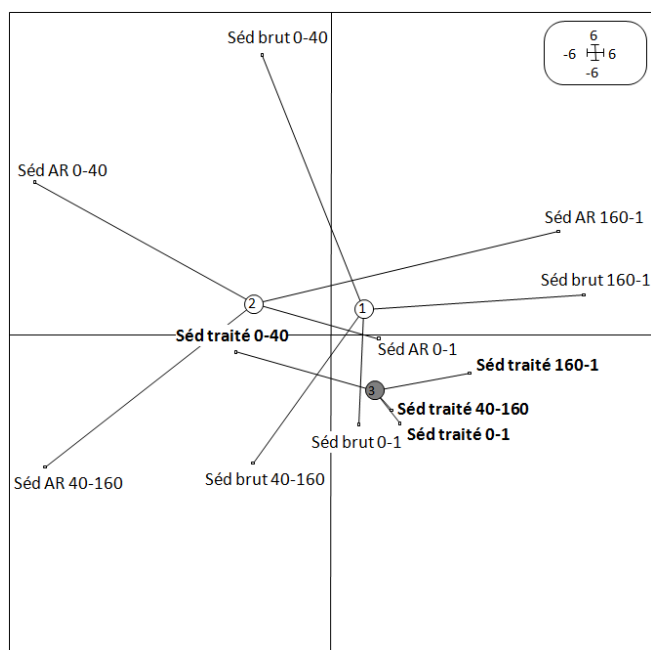


Figure II-12 : ACP des données du contenu total sur l'ensemble des différentes fractions granulométriques des trois sédiments

III.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

III.3.1. Analyse qualitative des sédiments et de leurs fractions granulométriques

Les différentes fractions granulométriques des sédiments brut, AR et traité, déterminées au cours des analyses granulométriques ont été analysées individuellement par diffraction des rayons X afin d'observer si des différences de composition existaient en fonction de la nature des sédiments et de leurs granulométries. Ainsi, les fractions granulométriques 0 – 20 mm (autrement appelées « brut »), 0 – 2 mm, 0 – 1 mm, 160 μm – 1 mm, 40 – 160 μm et 0 – 40 μm ont été analysées.

La Figure II-13 représente les diffractogrammes des fractions granulométriques inférieures à 2 mm des sédiments brut, AR et traité. L'analyse de cette figure permet de mettre en évidence que les signatures minéralogiques des sédiments brut, AR et traité sont très similaires. Cependant quelques différences sont observables. En effet, il peut être constaté que le pic de diffraction du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) apparaît seulement dans le sédiment AR et que celui de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) apparaît dans le sédiment traité. La présence de gypse dans le sédiment AR résulte de l'évaporation de l'eau lors du procédé de traitement (ressuyage et aération durant 4 mois) ce qui a conduit à la formation d'évaporites telles que du gypse ou de l'halite (NaCl). La formation de gypse peut également être liée à l'oxydation

des sulfures présents initialement dans la matrice sédimentaire. Concernant la présence de portlandite dans le sédiment traité, celle-ci se justifie par l'ajout de chaux et de ciment à la matrice sédimentaire lors du procédé de traitement. Les diffractogrammes obtenus pour chacune des fractions granulométriques des trois sédiments sont présentés dans l'Annexe II.

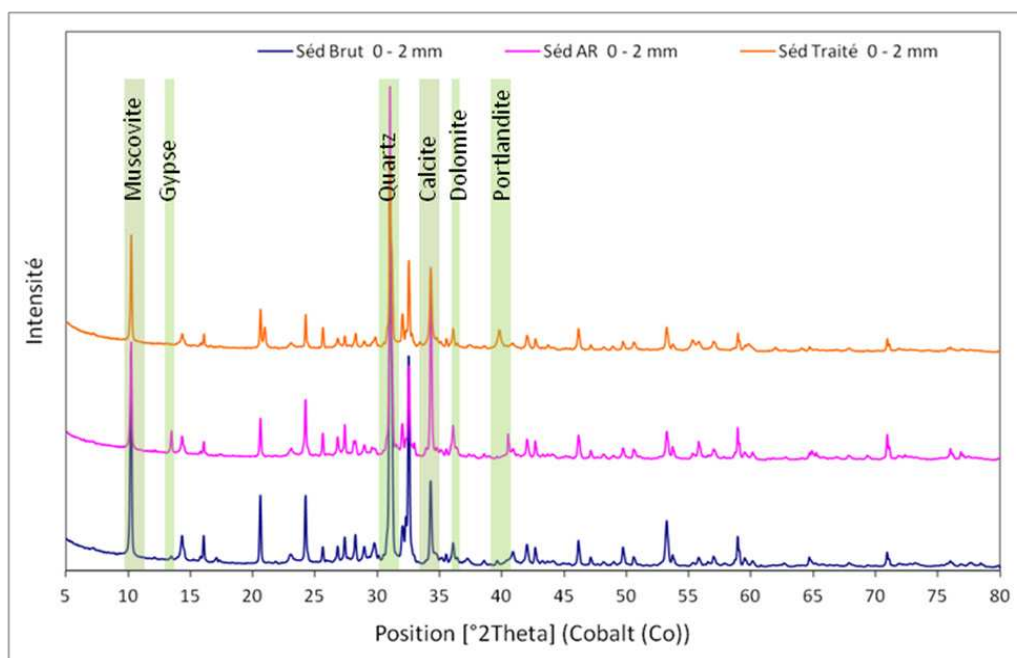


Figure II-13 : Diffractogrammes de la fraction granulométrique 0 – 2 mm pour les sédiments (brut, AR et traité)

Le Tableau II-5 synthétise les données obtenues par DRX sur l'ensemble des fractions granulométriques des sédiments brut, AR, et traité. Les analyses minéralogiques ont permis de mettre en évidence que six espèces minérales dont une sous deux formes cristallines (CaCO_3 : aragonite et calcite), présentes dans chacune des fractions granulométriques, constituaient majoritairement les matrices sédimentaires. Ces espèces minérales sont l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), l'aragonite (CaCO_3), la calcite (CaCO_3), le clinocllore ($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) et le quartz (SiO_2).

Il apparaît également que les espèces minérales présentes dans les sédiments brut et AR, et leurs répartitions dans leurs différentes fractions granulométriques sont semblables. Il est à noter que des différences de composition et de répartition apparaissent concernant le sédiment traité par rapport aux deux autres sédiments. En effet, il peut être observé la présence de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et d'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Ces deux espèces minérales semblent liées aux fractions granulométriques grossières ($> 160 \mu\text{m}$). Comme mentionné précédemment la présence de ces deux espèces minérales est liée à

l'hydratation des phases cimentaires lors du procédé de stabilisation. Il apparaît également que le gypse n'est présent que dans les fractions fines ($< 40 \mu\text{m}$). L'absence de gypse dans les autres fractions est liée à la précipitation d'ettringite. Il peut également être constaté que la pyrite est moins présente dans le sédiment traité. L'oxydation de la pyrite (FeS_2) via l'oxygène dissous expliquerait cette absence.

Tableau II-5 : Espèces minérales présentes dans les différentes fractions granulométriques des différents sédiments étudiés (x : espèce minérale détectée)

Échantillons	Espèces minérales détectées														
	Albite	Aragonite	Augite	Calcite	Clinochlore	Dolomite	Ettringite	Gypse	Halite	Kaolinite	Microcline	Muscovite	Portlandite	Pyrite	Quartz
Séd brut Brut	x	x		x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
Séd brut 0-2 mm	x	x		x	x			x		x	x	x		x	x
Séd brut 0-1 mm	x	x	x	x	x			x		x	x	x		x	x
Séd brut 160-1000 µm	x	x		x	x	x		x		x	x	x			x
Séd brut 40-160 µm	x	x		x	x	x				x	x	x		x	x
Séd brut 0-40 µm	x	x	x	x	x			x	x	x		x		x	x
Séd AR Brut	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
Séd AR 0-2 mm	x	x		x	x	x		x		x		x		x	x
Séd AR 0-1 mm	x		x	x	x			x		x	x	x		x	x
Séd AR 160-1000 µm	x	x		x		x		x		x	x	x			x
Séd AR 40-160 µm	x	x		x	x					x		x		x	x
Séd AR 0-40 µm	x	x		x	x	x		x	x	x		x		x	x
Séd traité Brut	x	x		x	x	x	x			x	x	x	x		x
Séd traité 0-2 mm	x	x	x	x	x	x				x	x	x	x	x	x
Séd traité 0-1 mm	x	x	x	x	x					x	x	x	x		x
Séd traité 160-1000 µm	x	x		x	x		x			x	x	x	x	x	x
Séd traité 40-160 µm	x	x		x	x					x		x			x
Séd traité 0-40 µm	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x		x	x

III.3.2. Analyse semi-quantitative du sédiment traité

Le Tableau II-6 répertorie les minéraux observés au cours de l'analyse qualitative et de l'analyse semi-quantitative. L'analyse semi-quantitative a permis de mettre en évidence que la fraction granulométrique 0-2 mm du sédiment traité était constituée majoritairement de calcite et de quartz (environ 19 et 21 % massique, respectivement). La somme des carbonates et des silicates représenteraient 80 % de l'assemblage minéralogique.

Tableau II-6 : Abondance relative des espèces minérales présentes dans le sédiment traité (++++ Très abondant ; +++ Abondant ; ++ Présent ; + Traces ; - Non détecté)

Espèces minérales	Abondance Relative	Espèces minérales	Abondance Relative
Albite	+++	Halite	-
Anorthite	++	Kaolinite	+
Aragonite	++	Microcline	+++
Augite	++	Muscovite	+
C ₃ S	++	Portlandite	+
Calcite	++++	Pyrite	+
Chlorite	++	Quartz	++++
Clinochlore	-	Rutile	+
Dolomite	++	Sidérite	+
Ettringite	-	Siderotil	+
Gypse	-	Orthoclase	-

Les résultats obtenus par cette technique d'analyse doivent être pris avec précaution en raison de la complexité et de la multiplicité des espèces minérales présentes dans la matrice. Toutefois, l'estimation en pourcentage massique des espèces minérales majoritaires peut être une aide lors de la conceptualisation de l'assemblage minéral en modélisation.

III.4. Analyse par microfluorescence X

Bien que la fraction granulométrique 0 – 40 µm soit la plus représentative des espèces minérales présentes dans le sédiment traité (Tableau II-5) et la plus riche en polluants inorganiques (Figure II-11), l'analyse par microfluorescence X a été réalisée sur la fraction granulométrique 160 µm – 1 mm du sédiment traité (voir Figure II-14). L'hétérogénéité de cette fraction, liée à une plus grande diversité des tailles des grains, a semblé être un meilleur compromis pour mettre en évidence des associations entre les polluants inorganiques et les espèces minérales.

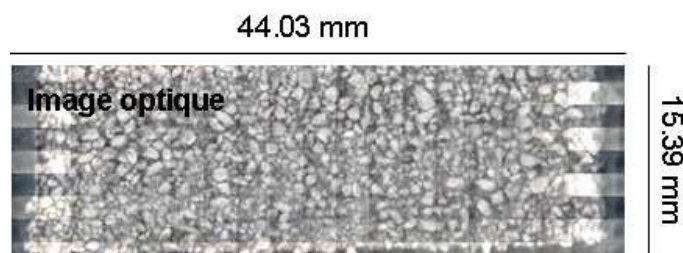


Figure II-14 : Image optique du sédiment traité (fraction 160 µm – 1 mm)

La Figure II-15 présente la cartographie X pour chacun des éléments suivants : Ca, S, Fe, Cu, Zn et Pb, pour le sédiment traité. L'interprétation de ces cartes se base sur une échelle de couleur. Un élément fortement concentré en un point sera représenté par un point blanc, *a contrario* l'absence de l'élément se traduit par un point noir.

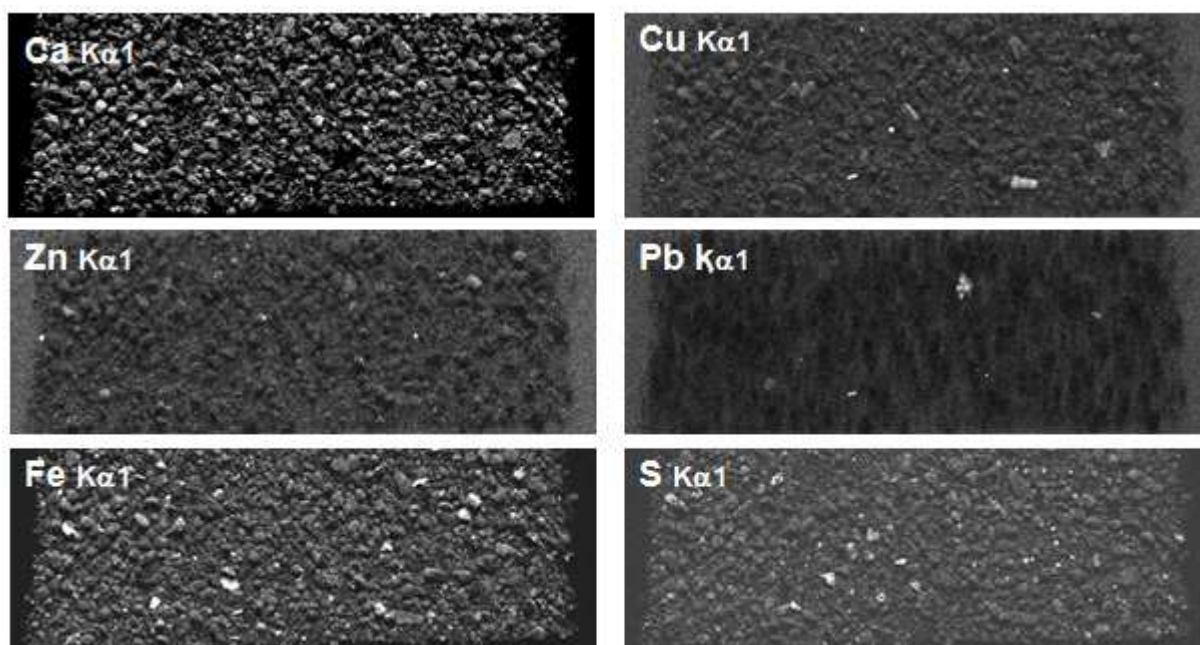


Figure II-15 : Cartographie X des répartitions élémentaires de la fraction de 160 µm – 1 mm du sédiment traité par microfluorescence X

Les données obtenues par microfluorescence X ont été traitées afin d'obtenir des images composites RVB (Rouge-Vert-Bleu). Cette démarche permet d'étudier l'association de trois éléments (majeurs et/ou polluants) via un code couleur (Figure II-16).

L'étude des images composites RVB (Figure II-16) permet de conclure sur le fait que le cuivre semble associé au calcium et au fer. Le fer semble également associé au zinc. Quelques spots de cuivre, de zinc et de fer sont observables, cela peut indiquer que ces éléments sont présents sous forme d'oxyde ou d'(oxy)hydroxyde. Une analyse des grains de plomb a également été effectuée, il semble que ceux-ci soient associés systématiquement avec Ti, Cr,

Fe, Cu et parfois S et Zn. Ceci ne permet pas de conclure sur les phases porteuses de plomb. Bien que l'analyse en DRX ait mis en évidence la présence de pyrite dans la fraction granulométrique 160 µm–1 mm, aucune association fer/soufre n'a pu être détectée. Ceci est probablement dû à un problème de représentativité de l'échantillon analysé. C'est pourquoi, il paraît intéressant de réitérer cette expérience sur des échantillons issus de la même fraction granulométrique.

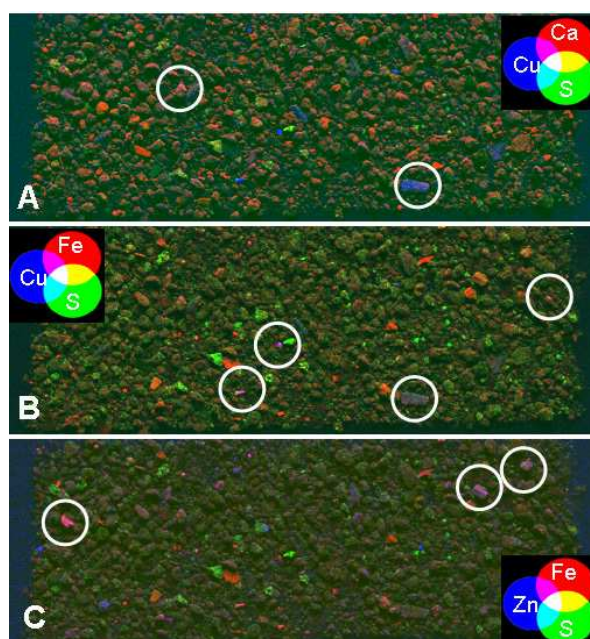


Figure II-16 : A) Image composite RVB – Association entre Ca, S et Cu – B) Image composite RVB – Association entre Fe, S et Cu – C) Image composite RVB – Association entre Fe, S et Zn

III.5. Analyses microscopiques

III.5.1. Analyse par microscope optique à réflexion

La Figure II-17 présente trois images optiques obtenues par microscopie optique à réflexion réalisées sur le sédiment traité.

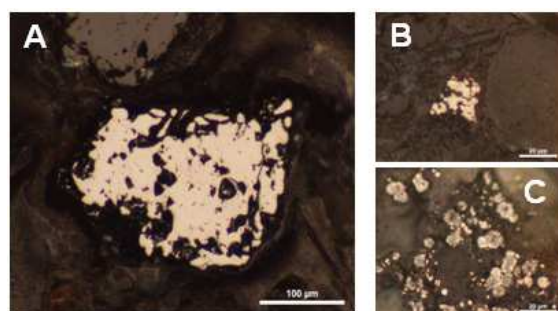
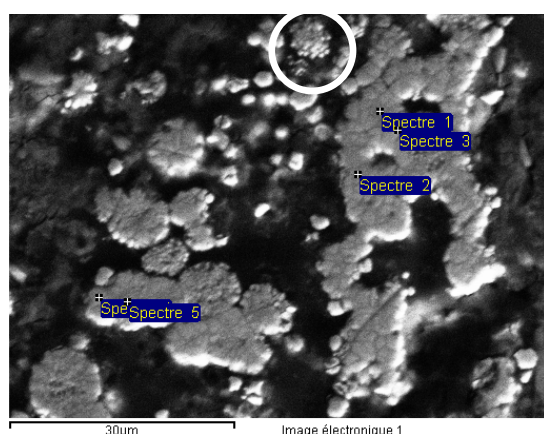


Figure II-17 : Image optique du sédiment traité – A: oxyde de fer – B - C : pyrite

Ces images mettent en évidence la présence d'oxyde de fer (Figure II-17 – A) et de pyrite (Figure II-17 – B et C). Afin d'obtenir davantage d'informations concernant la nature de la pyrite (framboïdale ou réfractaire), une analyse par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse EDS a été entreprise.

III.5.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'analyse EDS (Energy dispersive spectrometry)

Le cliché obtenu en microscopie électronique à balayage, sur le même échantillon de sédiment traité, a confirmé la présence de pyrite, sous forme framboïdale (cerclé en blanc sur la Figure II-18). L'analyse élémentaire par EDS a permis de mettre en évidence la présence de pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$).



Spectre	Analyse élémentaire (%)			Attribution
	S	Fe	Total	
1	32,8	67,2	100	Pyrrhotite
2	28,8	71,2	100	Pyrrhotite
3	53,7	46,3	100	Pyrite
4	42,8	57,2	100	Pyrrhotite
5	50,3	49,7	100	Pyrite

Figure II-18 : Image électronique de la pyrite présente dans le sédiment traité

Tableau II-7 : Analyse élémentaire (EDS)

En accord avec les travaux de Truche (*Truche, 2009*), la présence de pyrrhotite, en surface de la pyrite, résulterait de la réduction de la pyrite par l'hydrogène associée à une production d' H_2S , selon la réaction (30) :



La pyrite (FeS_2), serait un oxydant potentiel pour l'hydrogène en raison du degré d'oxydation (-I) du soufre, susceptible de se réduire en S(-II). Cette réaction serait favorisée lorsque le pH de la solution est contrôlé par la calcite ($6,5 < pH < 9$) (*Truche et al., 2010*), condition qui est respectée au cours de la diagenèse.

Les analyses DRX des différentes fractions granulométriques des sédiments AR, brut et traité, montrent que le sédiment traité est moins riche en pyrite que les sédiments AR et brut. Bien qu'il soit connu que la pyrite s'oxyde en présence d'humidité et d'oxygène, celle-ci est malgré tout présente dans le sédiment traité. La présence de pyrite se justifie selon deux hypothèses. La première étant que la cinétique de la réaction d'oxydation est suffisamment lente à l'air pour que 5 ans après avoir dragué le sédiment (**Chaudron et al., 1967**) il y ait toujours des traces de pyrite. La seconde, est quant à elle, liée au procédé de stabilisation. En effet, l'oxydation de la pyrite ne peut avoir lieu qu'en présence d'oxygène, il se peut donc que la pyrite ait été piégée dans les phases cimentaires réduisant ainsi son contact avec l'oxygène environnant.

La présence de pyrrhotite est relativement troublante car il est connu qu'elle coexiste avec la pyrite dans des environnements réducteurs (**Truche, 2009**) or le sédiment traité est un milieu oxydant. De ce fait, il est difficilement envisageable que la pyrrhotite se soit formée après la sortie de l'eau du sédiment. La présence de pyrrhotite dans le sédiment traité ne permet pas de trancher sur les deux hypothèses formulées. Toutefois, si des analyses par MEB-EDS avaient été effectuées sur les sédiments brut et AR, la présence de pyrrhotite auraient pu être mise en évidence, la première hypothèse aurait été vérifiée. *A contrario*, l'absence de pyrrhotite dans ces sédiments aurait permis de valider la seconde hypothèse.

III.6. Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été employées dans le but de caractériser et de quantifier les espèces minérales ou organiques potentiellement présentes dans la matrice d'étude. Dans ce contexte des analyses thermogravimétriques, des analyses calorimétriques différentielles et des analyses par perte au feu ont été mises en œuvre.

III.6.1. Identification des différents processus de transition de phase

Avant de pouvoir exploiter toutes les données fournies par les courbes de thermogravimétrie et de flux de chaleur, il est nécessaire d'identifier tous les processus de transformation en les associant à un composé minéral ou organique potentiellement présent dans la matrice d'étude. Dans ce contexte, l'interprétation des courbes ATG/ACD a pu être menée grâce à des travaux antérieurs sur des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) et des matrices cimentaires.

En lien avec des travaux antérieurs (**Loukili et al., 1999 ; Roszczynialski, 2002 ; Silva et al., 2002 ; Mounanga, 2003 ; Moropoulou et al., 2004 ; Thiery, 2005 ; Rendek, 2006 ; Scordia,**

2008 ; Berger, 2009), l'ensemble des transformations observées lors des analyses sous air et sous azote du sédiment traité (Figure II-19) a pu être identifié et répertorié dans le Tableau II-8. Parmi les divers hydrates présents dans les matériaux à base de ciment, seuls les CSH et l'ettringite figurent dans le Tableau II-8. Les autres hydrates sont décrits dans les travaux de Berger et de Mounanga (Mounanga, 2003 ; Berger, 2009).

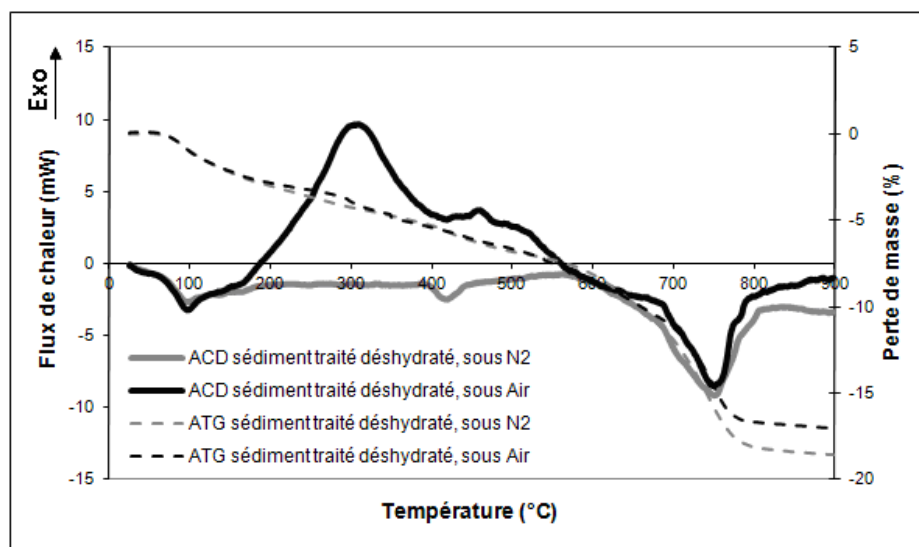


Figure II-19 : Courbes ATG/ACD du sédiment traité (avec déshydratation préalable) sous atmosphère oxydante (Air) et inerte (N₂)

Tableau II-8 : Attribution des zones de décomposition des composés présents dans le sédiment traité

Pic	Température en °C	Attribution
Endothermique	25 -130	Évaporation de l'eau libre et de l'eau cristallisée
	95 - 160	Déshydratation de l'ettringite
	100 - 150	Déshydratation des CSH
	400 - 500	Déshydratation de Ca(OH) ₂
	600 - 800	Décarbonatation de CaCO ₃
Exo.	200 - 600	Oxydation de la matière organique

Afin de discriminer les phénomènes observés entre 50 et 200 °C, une étude complémentaire a été réalisée. Celle-ci a consisté à préparer une matrice « neutre » dans les mêmes conditions de stabilisation que la matrice d'étude. Pour ce faire, du sable de fontainebleau, considéré comme inerte, a été mis en contact dans les mêmes proportions que le sédiment avec de l'eau déminéralisée, de la chaux vive (Chimie Plus) et du ciment (CEM I 52,5 N CE PM-CP2 – fourni par la société CALCIA®). Le béton a été réduit en poudre à l'aide d'un broyeur à boules en agate puis analysé par ATG/ACD 28 jours plus tard. Les épaulements

observés pour la matrice « neutre » et le sédiment traité, entre 50 et 200 °C sont similaires (Figure II-20). Bien qu'il soit difficile de clairement identifier les phénomènes individuellement, il est tout de même possible de confirmer que l'ensemble de ces phénomènes correspondent à la déshydratation des phases cimentaires présentes dans les matrices. Cette étude a également mis en évidence que la déshydratation de la portlandite débutait à 400 °C.

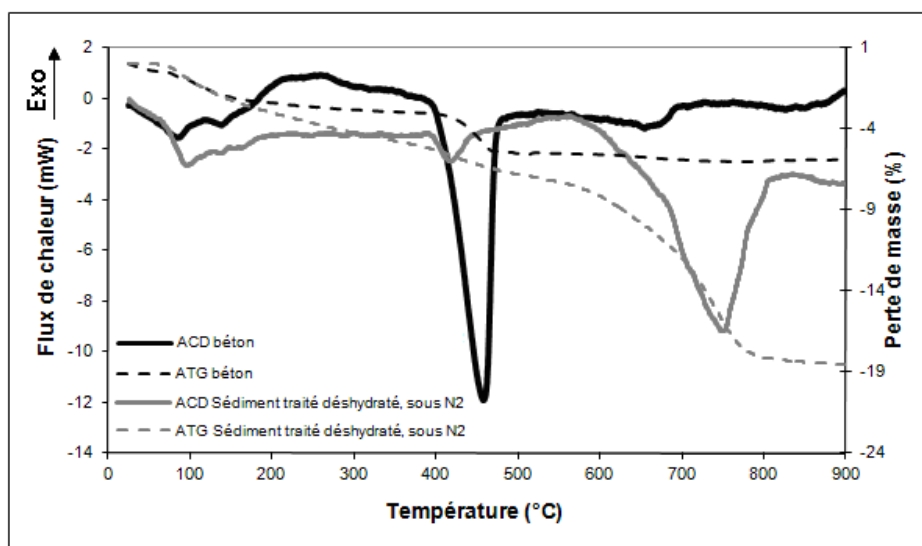


Figure II-20 : Courbes ATG/ACD de la matrice « neutre » sous atmosphère oxydante (Air) et du sédiment traité sous atmosphère inerte (N₂)

III.6.2. Impact du traitement sur la matière organique

L'étude bibliographique a montré que les traitements par stabilisation à la chaux impactaient sur la matière organique (**Croisé, 1964 ; Renou et al., 2008 b ; Harvey et al., 2010**). De ce fait, il était intéressant d'étudier l'évolution de la matière organique suite au traitement de stabilisation à la chaux et au ciment, par ATG/ACD. Pour ce faire, les analyses ont été centrées sur la gamme de température comprise entre 180 et 560 °C, domaine de combustion de la matière organique. La Figure II-21 représente les courbes thermogravimétriques et de flux de chaleurs des sédiments AR et traité.

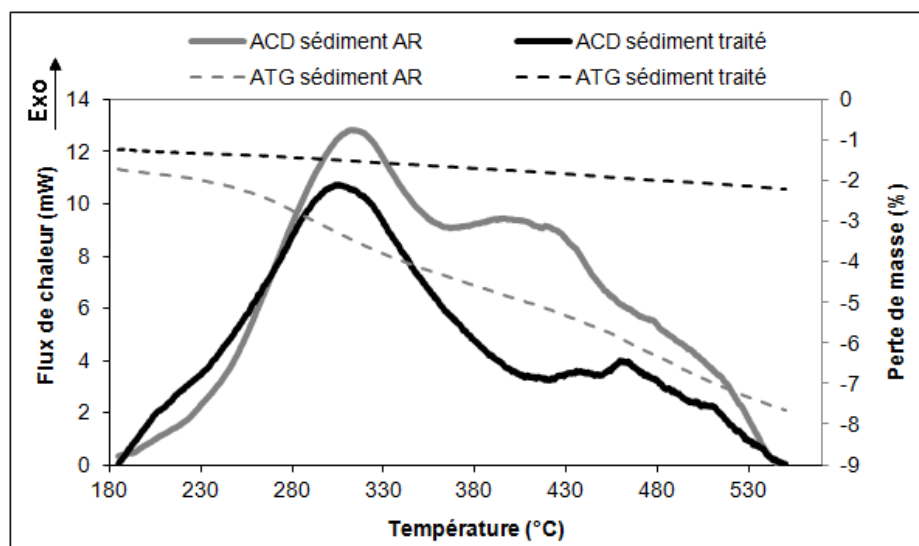


Figure II-21 : Courbe ATG/ACD des sédiments AR et traité entre 180 et 560 °C sous atmosphère oxydante (Air)

Les thermogrammes des deux sédiments montrent très clairement un massif exothermique avec un maxima aux environs de 300 °C. Toutefois les comportements thermiques des deux échantillons sont différents.

Des travaux de Rendek et Achour ont mis en évidence que la matière organique issue des ordures ménagères et des MIOM présentait deux domaines de décomposition compris entre 150 – 410 °C et 410 – 650 °C (*Rendek, 2006 ; Achour, 2008 ; de Brauer et al., 2010*). Ces deux domaines de décomposition sont relativement similaires à ceux observés pour le sédiment traité. En accord avec les travaux d'Achour et de Provenzano (*Provenzano et al., 1998 ; Achour, 2008*), le premier pic correspondrait à la décomposition de MO facilement biodégradable (molécules aliphatiques de type acides fulviques), et le deuxième pic correspondrait à la décomposition de MO plus stable faiblement décomposable (cycles aromatiques de type acides humiques) (*de Brauer et al., 2010*). Cependant, l'analyse du sédiment AR met en évidence trois domaines de décomposition avec un second maxima à 400 °C. Si l'on associe chaque domaine de décomposition à une fraction de la matière organique, il semble qu'après traitement la fraction intermédiaire soit quasi-inexistante. L'analyse du premier pic de décomposition de la matière organique du sédiment traité met en évidence un épaulement du flux de chaleur aux basses températures et un décalage de 10 °C du maxima. Les modifications de comportement thermique de la matière organique semblent corroborer le fait que la chaux induit une dégradation par fractionnement de la matière organique. L'analyse de la perte de masse associée au domaine de température d'oxydation de la matière organique met clairement en évidence que le sédiment traité est moins riche en matière organique que le sédiment AR. En accord avec les travaux d'Harvey

(Harvey *et al.*, 2010), ces résultats mettent en évidence que le traitement a entraîné une diminution significative de la teneur en matière organique.

III.6.3. Exploitation quantitative des courbes ATG/ACD du sédiment traité

L'exploitation des courbes ATG/ACD permet d'identifier, d'étudier et de quantifier dans la matrice d'étude la proportion de matière organique et de certaines phases minéralogiques. La multiplicité des phénomènes de déshydratation compris entre 25 et 200 °C (Tableau II-8), ne permet pas d'exploiter les pertes de masse associées à chaque composé. De ce fait cette étude se concentrera sur la matière organique, la portlandite et la calcite.

Afin de définir les plages de température des processus de transformation propres à la matrice d'étude, il était nécessaire de travailler simultanément avec la courbe dérivée de la perte de masse (DTG). Ainsi, la plage de température correspondant principalement à la déshydratation de la matrice est comprise entre 25 et 190 °C ; celle correspondant à l'oxydation de la MO est comprise entre 190 et 560 °C et celle correspondant à la décarbonatation de la calcite est comprise entre 670 et 830 °C (Figure II-22).

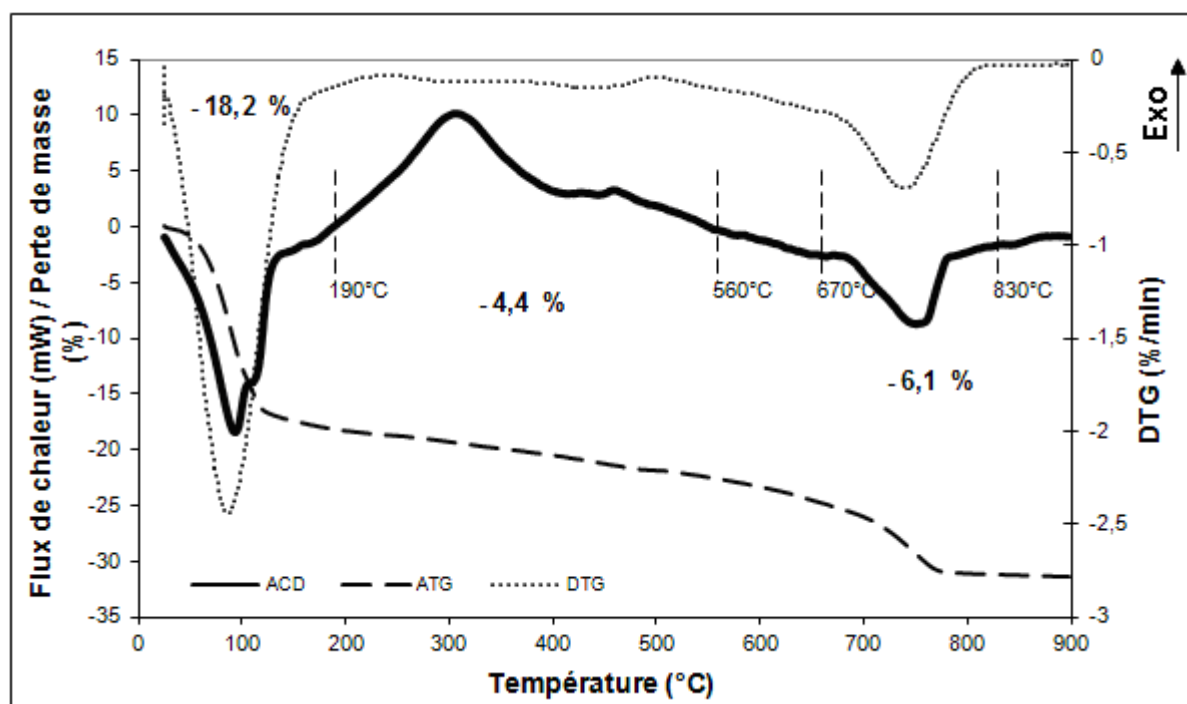


Figure II-22 : Exploitation quantitative des courbes ATG/ACD du sédiment traité sous atmosphère oxydante (Air)

L'évaporation de l'eau correspond à la première perte de masse significative observable lors d'une analyse ATG/ACD d'une matrice sédimentaire. Cette perte de masse concerne l'évaporation de l'eau libre et cristallisée présente dans toute la porosité du sédiment traité ainsi que l'eau chimiquement liée aux hydrates des phases cimentaires. L'analyse du sédiment traité montre une perte en eau de l'ordre de 18,2 % massique.

La perte de masse et la plage de température correspondant à la déshydratation de la portlandite a été déterminée via les analyses ATG/ACD réalisées sous gaz inerte (dans les mêmes conditions). Travailler sous gaz inerte permet de « minimiser » la réponse du flux thermique de la matière organique. Sous gaz inerte, la matière organique pyrolyse, ce qui permet d'apprécier la déshydratation de la portlandite. La plage de température de ce phénomène est comprise entre 370 et 490 °C et correspond à une perte de masse de 1,6 %. Cependant cette perte de masse tient compte également de la dégradation de la matière organique sur cette échelle de température.

Si la perte de masse comprise en 370 et 490 °C est attribuée uniquement à la déshydratation de la portlandite et non à une association déshydratation de la portlandite et dégradation de la matière organique alors celle-ci équivaldrait à 8 % de la matrice globale sèche. L'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X réalisée par l'URSTM avait estimé, après modélisation du diffractogramme, une teneur en portlandite de l'ordre de 2 %. Étant donné que ces deux résultats ne sont qu'approximatifs, il peut être conclu que la teneur en portlandite dans la matrice d'étude est comprise entre 2 et 8 %.

La proportion de calcite équivaut à 16,9 %, exprimée par rapport à la matière sèche de la matrice globale. Ce résultat est en accord avec l'analyse semi-quantitative par diffraction des rayons X réalisée par URSTM qui avait estimé, après modélisation du diffractogramme, une teneur en calcite de l'ordre de 18,8 % massique.

La partie combustible d'un sédiment est très faible en relation avec sa faible teneur en matière organique (souvent inférieure à 10 %). De nombreux travaux ont mis en évidence que la perte de masse la plus importante pour un sédiment se trouvait entre 190 et 560 °C, coïncidant avec la décomposition de la matière organique. La teneur en matière organique présente dans le sédiment traité peut donc être déterminée via la perte de masse associée à cette plage de température. Cependant, la déshydratation de la portlandite se trouve sur la même plage de température que la combustion de la matière organique. Il est donc nécessaire d'en tenir compte. La proportion de matière organique dans 100 g de matière

sèche équivaut à 3,5 %. Étant donné que la perte de masse associée à la déshydratation de la portlandite est surestimée, il peut être conclu que la teneur en matière organique dans la matrice d'étude sèche est comprise entre 3,5 et 4,5 %.

IV. Synthèse et conclusions sur la caractérisation du sédiment traité

Dans ce chapitre, l'objectif principal était de caractériser la phase solide du sédiment traité par la mise en œuvre d'analyses physico-chimiques, minéralogiques, thermogravimétriques et texturales. L'association et la combinaison de ces différentes techniques d'analyses ont permis de mettre en évidence l'hétérogénéité et la complexité des constituants de la matrice. Cette étude a contribué à la connaissance de quelques traits distinctifs de la matrice d'étude mais également de l'effet du traitement sur celle-ci.

Le sédiment traité se présente comme un matériau grossier, principalement sableux, essentiellement constitué de quartz et de calcite. L'analyse élémentaire a montré une forte teneur en polluants inorganiques, essentiellement en cuivre, en plomb et en zinc, présents de manière homogène dans les différentes fractions granulométriques avec toutefois une légère affinité pour la fraction fine. Les teneurs en cuivre, plomb et zinc étant supérieures à la valeur seuil géode N2 font de ces polluants inorganiques, les polluants cibles de cette étude.

Les analyses DRX ont permis d'identifier les principales phases minéralogiques présentes dans les différentes fractions granulométriques de la matrice d'étude. Les analyses minéralogiques ont révélé la présence de silice et silicates (quartz, muscovite, kaolinite, etc.) dans toutes les fractions du sédiment, ainsi que du clinocllore et de carbonate de calcium sous forme de calcite et aragonite. De la dolomite a également été détectée dans la fraction grossière. L'analyse minéralogique a aussi mis en évidence la présence de gypse, d'halite et de pyrite dans la fraction fine. La présence de portlandite et d'ettringite a également été détectée. La plupart de ces espèces minérales sont susceptibles de se dissoudre plus ou moins rapidement dans un contexte d'altération induisant un contrôle du pH mais également un contrôle de la solubilité des polluants inorganiques.

Quant aux analyses ATG/ACD, elles ont permis de confirmer la présence de produits d'hydratation des phases cimentaires, de portlandite, de carbonates et de matière organique. La comparaison du profil thermique de la matière organique des sédiments AR et traité a permis de mettre en évidence le rôle de la l'ajout de chaux et de ciment dans la dégradation de la matière organique.

Les analyses des clichés optiques et des microanalyses obtenues par microscopie optique à réflexion et par MEB-EDS, ont mis en évidence la présence d'oxyde de fer, de pyrite framboïdale et de pyrrhotite. La présence de pyrite mais surtout de pyrrhotite dans un environnement oxydant suggère soit que les cinétiques de réaction de ces espèces minérales avec l'oxygène sont lentes, soit que les phases cimentaires ont « protégé » ces mêmes espèces minérales. La présence d'oxydes de fer a également été mise en évidence via les analyses par microfluorescence X (cartographie X) sur la fraction granulométrique 160 µm - 1 mm du sédiment traité. Ces analyses ont également mis en évidence l'association du cuivre et du zinc avec le fer. Le cuivre montre également une association avec le calcium ce qui suggère que le cuivre peut être lié à des espèces minérales telles que les carbonates de calcium et/ou les produits d'hydratation des phases cimentaires (CSH, portlandite, ettringite). Concernant les associations du plomb, aucune tendance n'a pu être mise en évidence. Une étude plus approfondie par microfluorescence X, sur les différentes fractions granulométriques de la matrice d'étude, permettrait de confirmer certaines tendances et de mettre en évidence davantage d'associations entre éléments majeurs et polluants. Par ailleurs, cette technique pourrait éventuellement être améliorée en travaillant sur des sections polies ou des lames et non une poudre. En effet, ceci permettrait d'assurer une certaine cohésion entre les différents grains de la matrice et de travailler sur une surface plane et non à relief.

Ce bilan met clairement en évidence l'intérêt d'utiliser l'analyse par diffraction de rayon X pour identifier un maximum d'espèces minéralogiques cristallisées. L'usage des autres techniques d'analyses a permis de confirmer la présence de certaines espèces minéralogiques détectées lors de la DRX mais également d'en mettre d'autres en évidence. L'association et la combinaison de ces différentes techniques d'analyses est donc pertinente pour cette étude. Cependant, aucune d'entre elles ne permet d'identifier les phases porteuses des polluants inorganiques au sein de la matrice.

Dans le contexte d'une évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques présents dans une matrice traitée, il est nécessaire d'identifier les mécanismes responsables de la mobilité et de la rétention des polluants inorganiques. Il est vrai que de prime abord les caractérisations physiques et thermiques de la matrice ne permettent pas d'apporter des éléments d'informations sur les phases porteuses des polluants inorganiques. Cependant, les informations acquises au cours de ces caractérisations seront utiles dans la compréhension des phénomènes de mobilisation ou de rétention des polluants inorganiques présents dans les sédiments étudiés, observés lors des tests de lixiviation présentés dans le chapitre III.

Évaluation de la mobilité potentielle des ETM dans les sédiments étudiés

Chapitre III : Évaluation de la mobilité potentielle des éléments traces minéraux dans les sédiments étudiés

L'étude bibliographique et la caractérisation du sédiment traité ont permis de mettre en évidence la complexité de la matrice du fait de sa composition, de ses caractéristiques physico-chimiques et des diverses interactions entre ses différents constituants. Pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus de rétention et de mobilisation des polluants inorganiques, une méthodologie analytique (caractérisation chimique) centrée sur l'utilisation de tests de lixiviation a été mise en œuvre. Cette méthodologie prévoit d'utiliser une procédure d'extractions séquentielles afin d'établir un « fractionnement opérationnel » des polluants inorganiques dans les sédiments (**Tessier et al., 1979 ; Quevauviller, 1998**), de déterminer une « échelle de mobilité » au travers des extractions à l'eau et à l'EDTA (**Blanchard, 2000 ; Garrabrants et Kosson, 2000 ; Kosson et al., 2002**), d'étudier la capacité de neutralisation acido-basique (ANC) des sédiments et pour finir à l'aide du test ANC, d'analyser l'influence du pH sur la solubilisation des espèces inorganiques (**Kosson et al., 2002**).

L'ajout de chaux et de ciment au cours du procédé de stabilisation/solidification a entraîné des changements physico-chimiques significatifs sur la matrice « d'origine ». C'est pourquoi, dans le but d'acquérir des données complémentaires sur les processus de rétention et de mobilisation des polluants inorganiques mis en jeu dans le sédiment traité, et du fait de la mise à disposition du sédiment AR, une caractérisation chimique a également été réalisée sur ce sédiment. La mise en relation des résultats obtenus au cours de la caractérisation physique (Chapitre I) et de la caractérisation chimique des sédiments AR et traité devrait permettre de mieux évaluer l'impact du traitement sur la mobilisation des éléments majeurs et traces constitutifs de la matrice d'étude.

La méthodologie mise en œuvre sur le sédiment traité a été complétée par un test de dissolution sélective adapté des travaux de Glass (**Glass et Buenfeld, 1999**). La présence de phases cimentaires, au sein du sédiment traité, fait de ce dernier une matrice idéale pour ce test. L'exploitation originale des résultats par analyse différentielle permet, dans une

moindre mesure, de mettre en évidence et de caractériser les espèces minérales en équilibre avec la phase aqueuse dans le domaine de pH compris entre 9 et 13.

En raison de la présence de CO₂ dans l'air (environ 0,03 %), la carbonatation des phases cimentaires est un phénomène naturel de vieillissement (**Gervais, 1999 ; Hyvert, 2009**). Ce phénomène traduit l'action progressive du dioxyde de carbone (CO₂) sur les produits d'hydratation du ciment aboutissant à la formation de carbonates de calcium (**Meima et al., 2002**). La formation de carbonates de calcium s'accompagne généralement d'une baisse du pH et peut également induire des changements significatifs dans la mobilité de certains éléments chimiques (**Meima et al., 2002 ; Rendek, 2006**). Afin d'évaluer la réactivité des phases cimentaire au CO₂, un scénario de vieillissement accéléré a donc été envisagé dans cette étude. Cette démarche permettra dans un premier temps de quantifier le calcium réactif (**Kaibouchi, 2004**), c'est-à-dire la proportion de calcium répartie dans les différents produits d'hydratation des phases cimentaires. Dans un second temps, la méthodologie analytique mise en œuvre sur les sédiments AR et traité a été partiellement appliquée sur le sédiment traité « vieilli » (autrement appelé sédiment carbonaté) afin d'étudier son comportement à la lixiviation.

La méthodologie employée, pour caractériser la matrice et étudier la mobilité potentielle des éléments traces minéraux (ETM), est synthétisée Figure III-1.

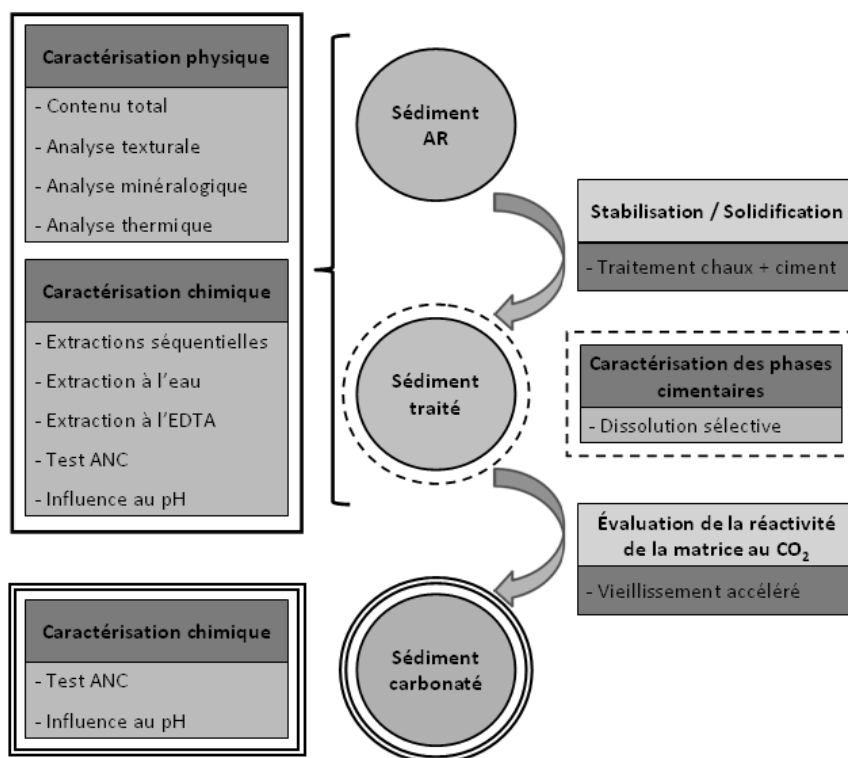


Figure III-1 : Principales étapes de la démarche expérimentale

I. Matériels et méthodes

1.1. Détermination du taux d'humidité résiduelle

La détermination du taux d'humidité résiduelle est basée sur la norme NF ISO 11465 (**AFNOR, 1994 a**). Elle consiste à déterminer la différence de masse entre l'échantillon humide (prise d'essai de 10 g environ) et l'échantillon séché à 105 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Cette procédure permet d'une part de quantifier la teneur en eau libre dans l'échantillon et d'autre part d'exprimer les résultats en fonction de la masse sèche du sédiment étudié.

La masse sèche est considérée comme constante lorsque la différence relative entre deux pesées, à température ambiante, des échantillons refroidis n'excède pas 0,1 %. L'échantillon est considéré comme refroidi après que celui-ci ait été placé, pendant 1 h, dans un dessiccateur garni de silicagel. Le temps de séchage nécessaire à l'obtention d'une masse constante a été préalablement optimisé et défini à 48 h. L'humidité relative (Hr) exprimée en pourcentage, est déterminée par l'équation (31) :

$$Hr = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \times 100 \quad (31)$$

Avec m_0 = masse de l'échantillon (en g) avant le séchage ;

et m_1 = masse de l'échantillon (en g) après le séchage.

1.2. Fractionnement opérationnel des polluants inorganiques selon un protocole d'extractions séquentielles

L'affinité supposée des polluants inorganiques, pour différentes phases/fractions de sols et/ou de sédiments, peut être estimée par des procédures d'extractions séquentielles (**Calmano et Förstner, 1983**). L'intérêt des protocoles d'extractions séquentielles réside dans l'utilisation de plusieurs réactifs chimiques successifs censés dissoudre sélectivement les différentes phases constitutives du sédiment traité.

La procédure d'extraction séquentielle établie par Tessier : « Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals » (**Tessier et al., 1979**), est la procédure la plus couramment utilisée en pédologie. Néanmoins, il existe à ce jour de

nombreux autres travaux, adaptés et/ou simplifiés, proposant une grande variété de procédures d'extractions séquentielles (**Ure, 1996 ; Quevauviller, 1998**). En raison de leur diversité et de leurs limites intrinsèques, ces procédures sont largement critiquées dans la littérature (**Bermond, 1999**). Il semble donc plus pertinent d'interpréter les résultats en termes de « fractionnement opérationnel » selon une procédure donnée et d'utiliser les extractions séquentielles comme un outil de compréhension des mécanismes (**Blanchard, 2000 ; Chatain, 2004**).

Dans le cadre de cette étude, le protocole d'extractions séquentielles employé est adapté des travaux de Tessier et du BCR (Community Bureau of Reference) (**Tessier et al., 1979 ; Quevauviller, 1998**). Le caractère particulièrement réactif de la matrice avec la solution de peroxyde d'hydrogène, a rendu les manipulations délicates et a entraîné quelques modifications (durée, programmation de température) dans la mise en œuvre de la procédure d'extraction. Ce fractionnement opérationnel permet d'identifier quatre fractions (**Quevauviller, 1998**) :

la fraction échangeable et acido-soluble (F1): fraction libérable dans un contexte légèrement acide par l'attaque d'acide faiblement complexant (acide acétique (CH_3COOH) à 0,11 M). Cette étape est supposée détruire les carbonates et ainsi mobiliser les éléments retenus ainsi que toutes les espèces liées à la phase solide du sédiment par des liaisons de faible énergie ;

la fraction réductible (F2): elle est caractéristique de la fraction mobilisable dans un contexte réducteur. L'extraction de cette fraction est réalisée à l'aide d'un agent réducteur tel que l'hydrochlorure d'hydroxylamine en milieu acide ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ à 0,5 M ajustée à pH 2). Cette fraction représente les éléments liés aux oxydes et hydroxydes métalliques et plus particulièrement aux oxydes de fer et de manganèse ;

la fraction oxydable (F3): fraction libérable dans un contexte oxydant par l'attaque chimique successive d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 à 8,8 M ajustée à pH 2), et d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 1 M ajustée à pH 2). Cette fraction est supposée correspondre aux éléments retenus par la MO et les sulfures.

la fraction résiduelle (F4): fraction inerte. L'estimation de la teneur en éléments inorganiques dans cette fraction est obtenue par soustraction des trois fractions mentionnées au contenu total (TC de l'anglais Total Contents) ($F4 = \text{TC} - (F1+F2+F3)$).

La procédure d'extraction séquentielle employée dans cette étude est synthétisée dans le Tableau III-1. Ces extractions ont été réalisées en triplicat sur une prise d'essai de 1 g d'échantillon sec (fraction granulométrique inférieure à 2 mm, non broyée) dans des flacons Nalgène®. Chaque extraction est suivie d'une étape de centrifugation à 5525 G pendant 20 minutes permettant de prélever minutieusement le surnageant et de l'analyser par ICP-OES. La fraction réductible (F2) et la fraction oxydable (F3) sont extraites à partir de la matrice résiduelle issue de la précédente extraction.

Tableau III-1 : Protocole d'extraction séquentielle adapté de Quevauviller (1998) mis en œuvre sur une prise d'essai de 1 g d'échantillon sec

Fractions extraites	Réactif(s)	Mode opératoire (Vol., Durée, Temp.)
F1 : Fraction échangeable et acido-soluble	CH ₃ COOH (0,11 mol.L ⁻¹)	40 mL, 24 h, température ambiante
F2 : Fraction réductible	NH ₂ OH.HCl (0,1 mol.L ⁻¹ , ajusté à pH = 2)	40 mL, 24 h, température ambiante
F3 : Fraction oxydable	H ₂ O ₂ (8,8 mol.L ⁻¹ , pH = 2)	10 mL, chauffage progressif au bain-marie de 20 à 90 °C pendant 1 h, puis 1 h au bain-marie à 90 ± 2 °C
	H ₂ O ₂ (8,8 mol.L ⁻¹ , ajusté à pH = 2)	10 mL, 1 h au bain-marie à 90 ± 2 °C
	CH ₃ COONH ₄ (1 mol.L ⁻¹ , ajusté à pH = 2)	25 mL, 24 h, température ambiante
F4 : Fraction résiduelle	-	Estimation à partir du contenu total obtenu par digestion acide F4 = TC – (F1 + F2 + F3)

1.3. Évaluation de la mobilité potentielle des éléments majeurs et des espèces inorganiques

L'étude du comportement à la lixiviation d'un matériau permet d'estimer la mobilité des polluants inorganiques présents en fonction d'un contexte physico-chimique donné (*van der Sloot, 1996*). Elle permet également de caractériser les phases minéralogiques cimentaires présentes dans la matrice d'étude (*Glass et Buenfeld, 1999*).

I.3.1. Mesures électrochimiques

La mesure du pH, du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et de la conductivité est essentielle dans l'étude des processus de solubilisation des espèces inorganiques. Chacun de ces paramètres peut influencer directement ou indirectement la rétention et/ou l'adsorption des polluants sur la phase solide. Ces mesures ont été réalisées dans les solutions lixiviantes centrifugées et filtrées des sédiments, sous agitation magnétique et à température ambiante. Les solutions lixiviantes des sédiments ont été obtenues suite aux différents tests mis en œuvre pour évaluer la mobilité potentielle des ETM.

La mesure du pH a été réalisée à l'aide d'une électrode de verre combinée (Fisher Scientific) plongée directement dans les solutions lixiviantes des sédiments. Au laboratoire, l'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec trois solutions tampons (pH 4, 7 et 10 – Radiometer Analytical). De ce fait, le choix des solutions tampons (acide ou basique) a été fonction de la gamme de pH dans laquelle les expérimentations ont été menées.

La mesure du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) a été effectuée à l'aide d'une électrode combinée, constituée d'une électrode de platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturé. La fiabilité des mesures a été vérifiée à l'aide d'une solution étalon dont le Eh est de +240 mV à 25 °C par rapport au couple Ag/AgCl (Hanna Instrument). Les valeurs d'Eh sont exprimées dans ce manuscrit par rapport à l'Électrode Normale à Hydrogène (mV/ENH). De ce fait, les valeurs réelles mesurées sont corrigées de + 198 mV.

Les mesures de conductivité électrique spécifique des solutions lixiviantes des sédiments ont été réalisées à l'aide d'une cellule de mesure de conductivité (WTW). La fiabilité des mesures a été vérifiée à l'aide de deux solutions étalons dont les conductivités sont respectivement de 80 mS et de 1413 μ S à 25 °C (Hanna Instruments). Le choix de la solution étalon a été fonction de la gamme de conductivité dans laquelle les expérimentations ont été menées.

I.3.2. Détermination quantitative des fractions solubles et mobilisables

Les tests d'extraction à l'eau et à l'EDTA sont des essais simples à mettre en œuvre qui permettent d'estimer, à l'équilibre thermodynamique, la solubilité et la mobilité des polluants inorganiques contenus dans une matrice en fonction d'un contexte physico-chimique donné. Chacun de ces tests a un domaine d'application et des paramètres de lixiviation spécifiques. Cependant, l'association de ces deux tests permet d'établir une

« échelle de mobilité » des éléments analysés par rapport au contenu total du sédiment traité (**Gupta et al., 1996**). Les éléments analysés, via ces extractions, sont principalement les polluants cibles de l'étude (Cu, Pb, Zn). Mais pour les besoins de l'étude, d'autres éléments majeurs entrant dans la composition des phases minéralogiques majoritaires (Ca, Fe, S) ont également été suivis.

Extraction à l'eau

L'extraction à l'eau déminéralisée permet la quantification de la fraction soluble, c'est-à-dire de la fraction extrêmement mobile ou adsorbée de manière non spécifique (adsorption physique) dans le sédiment (**Kosson et al., 2002**). Cette extraction permet également de déterminer les caractéristiques chimiques (pH, Eh, conductivité) de la solution de sédiment dans des conditions dites « naturelles ».

Le protocole employé, pour mesurer ces paramètres, est adapté des travaux de Kosson – Protocole SR002.1 « Alkalinity, solubility and release as a function of pH » (**Kosson et al., 2002**). Ce protocole consiste à mettre en contact une matrice solide avec de l'eau déminéralisée (obtenue par des cartouches de filtration Aquadem®– 18 MΩ) selon un ratio Liquide/Solide (L/S) de 10 mL/g de Matière Sèche (MS) pendant une durée de 48 h. Le temps de contact a été prédéfini suite à des tests préliminaires qui ont montré que l'équilibre thermodynamique était atteint au bout de 48 h. Ce test est effectué à partir de sédiment non séché si bien que la masse d'eau à introduire est calculée à partir de la formule (32)

$$m_{eau} = \left(\frac{L}{S} \times m_{éch} \times \left(100 - \frac{Hr}{100} \right) \right) - \left(m_{éch} \times \frac{Hr}{100} \right) \quad (32)$$

Où Hr est exprimé en pourcent.

Après que les échantillons aient été soumis à une agitation mécanique par retournement (10 tours/min) pendant 48 h à température ambiante, les échantillons ont été centrifugés à 13 130 G pendant 20 minutes. Les surnageants ont ensuite été filtrés à 0,45 µm sur des filtres en acétate de cellulose. L'analyse des lixiviats clarifiés par centrifugation puis filtrés a permis dans un premier temps de définir les caractéristiques chimiques de la solution des sédiments (pH, Eh, conductivité) et dans un second temps de quantifier les teneurs en espèces inorganiques par ICP-OES.

Extraction à l'EDTA

L'acide éthylène diamine tétra acétique, plus communément connu sous l'abréviation EDTA, est le titrant complexométrique le plus largement utilisé (*Sun et al., 2001*), notamment en agronomie, pour étudier et mesurer la fraction biodisponible des métaux dans les sols, c'est-à-dire la quantité de métal susceptible d'être absorbée par les plantes. (*Legret et al., 1994 ; Garrabrants et Kosson, 2000*).

La molécule d'EDTA possède six sites potentiels de liaison avec les cations : quatre groupements carboxyliques et deux groupements amines. De par sa structure, l'EDTA est un tétraacide, noté H_4Y , ce qui signifie qu'il se caractérise par quatre constantes d'acidité (pKa) qui sont 2,00 ; 2,67 ; 6,16 et 10,26. La variation des quantités relatives des différentes espèces de l'EDTA en solution, généralement représentées par H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} et Y^{4-} , est fonction de la valeur du pH. Pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 8, l'espèce prédominante de l'EDTA est la forme HY^{3-} (*Skoog et al., 1997 ; Garrabrants et Kosson, 2000*).

L'EDTA est un réactif complexant non spécifique très puissant qui forme avec les espèces cationiques, des composés stables et solubles dans le domaine de pH compris entre 7 et 8, avec un rapport 1 : 1 quelle que soit la valeur de la charge du cation (cf. Tableau III-2) (*Skoog et al., 1997*). Du fait que dans ce domaine de pH, l'espèce prédominante de l'EDTA est la forme HY^{3-} , il peut être considéré que les constantes de formation des complexes cations/EDTA sont du même ordre de grandeur pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 8.

Tableau III-2 : Constantes de formation (pK_f) des complexes cations/EDTA à pH 7 (*Garrabrants et Kosson, 2000 ; Sun et al., 2001*)

Cations	Fe ³⁺	Cr ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
pK _f	25,1	23	18,8	18,6	18,0	16,5	16,5	14,3	14,8	14	11,6

Les propriétés chimiques de l'EDTA lui confèrent la possibilité d'extraire les métaux échangeables, les métaux adsorbés, ainsi que les métaux associés à la MO du sol (*Legret et al., 1994*). La fraction de polluants inorganiques extraite par l'EDTA peut ainsi être considérée comme la fraction maximale extractible du sédiment traité.

Le protocole d'extraction à l'EDTA employé dans cette étude est adapté des travaux de Kosson – Protocole AV002.1 « Availability at pH 7,5 » (*Kosson et al., 2002*). Il consiste à mettre en contact une matrice solide avec une solution d'EDTA à 0,05 mol.L⁻¹. Le pH d'extraction doit être dans un intervalle de valeurs compris entre 7 et 8. Les extractions sont réalisées à température ambiante, avec un ratio Liquide/Solide (L/S) de 100 mL/g de Matière Sèche (MS) et un temps de contact de 48 h. Après que les échantillons aient été soumis à une agitation mécanique par retournement (10 tours/min) pendant 48 h, les échantillons ont subi une centrifugation à 13 130 G pendant 20 minutes. Les surnageants prélevés ont été filtrés à 0,45 µm sur des filtres en acétate de cellulose. L'analyse des lixiviats clarifiés par centrifugation puis filtrés a permis dans un premier temps de définir le pH des solutions lixiviantes et dans un second temps de quantifier les teneurs en espèces inorganiques par ICP-OES.

L'ajustement de ce test nécessite une pré-titration afin de déterminer les équivalents d'acide (HNO₃) ou de base (NaOH) requis permettant d'obtenir un pH d'extraction final compris entre 7 et 8. Trois extractions seront finalement conduites pour obtenir une valeur cible finale de pH de 7,5 et deux valeurs limites de 7 et 8.

Le pH neutre des solutions d'extraction permet de travailler dans le domaine de prédominance de l'une des espèces de l'EDTA qui est HY³⁻. Le choix de ce pH d'extraction permet de faire un compromis entre le maximum de solubilité de nombreux anions et l'augmentation de la chélation des cations (*Garrabrants et Kosson, 2000*). De ce fait, ce type d'extraction convient aussi bien aux espèces formant des oxy-anions telles que l'arsenic (As), le chrome (Cr), et le manganèse (Mn) qu'aux éléments solubilisés sous forme de cations tels que le cuivre (Cu), le plomb (Pb), et le zinc (Zn) (*Garrabrants et Kosson, 2000 ; Kosson et al., 2002*).

I.3.3. Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sédiments étudiés et de l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques

La capacité de neutralisation acido-basique également nommée « ANC » (de l'anglais Acid Neutralisation Capacity) (*Kosson et al., 2002*), caractérise la stabilité physico-chimique du matériau et sa résistance aux agressions acido-basiques. Ce test permet à la fois d'évaluer la capacité du sédiment à neutraliser une certaine quantité d'acide ou de base, et de déterminer l'influence du pH sur la solubilisation des espèces chimiques étudiées présentes

dans le sédiment. Le protocole employé est adapté des travaux de Kosson – Protocole SR002.1 « Alkalinity, solubility and release as a function of pH » (*Kosson et al., 2002*).

Ce protocole consiste à mettre en contact des quantités précises de sédiment sec (20 g) avec des solutions acides ou basiques de concentrations différentes dans le but d'obtenir un panel de mesures sur l'ensemble de la gamme de pH (pH compris entre 1 et 13). Les quantités d'acide (HNO_3 à 2 mol/L) ou de base (NaOH à 2 mol/L) requises pour balayer cette gamme de pH, sont préalablement déterminées par titration. Pour respecter un ratio Liquide/Solide (L/S) de 10 mL/g de Matière Sèche (MS), 200 mL de solution acide ou basique ont été mis en contact avec le sédiment traité sec dans des flacons en polypropylène de 250 mL. Le temps de contact optimal permettant d'atteindre l'équilibre thermodynamique a été déterminé suite à une pré-étude au cours de laquelle un large balayage, entre 24 h et 168 h, a été réalisé. Après que les échantillons aient été soumis à une agitation mécanique par retournement (10 tours/min) pendant 48 h, les lixiviats sont centrifugés à 5525 G pendant 20 minutes, puis filtrés à 0,45 μm sur des filtres en acétate de cellulose. L'analyse des lixiviat permet de déterminer les conditions physico-chimiques du milieu (pH, Eh et conductivité) et de quantifier les teneurs en sulfates et chlorures (SO_4^{2-} , Cl^-) par chromatographie ionique, les teneurs en Cu, Pb, Zn, Ca, S, et Fe par ICP-OES, et le contenu en carbone (CT, COD, CIT) par analyseur de carbone.

I.3.4. Caractérisation minéralogique des phases cimentaires via une analyse différentielle de neutralisation acide

L'analyse différentielle de neutralisation acide est un test de lixiviation adapté aux matériaux cimentaires (*Fried, 2006 ; Peyronnard et al., 2009 a ; Coussy, 2011*) qui a été développé par Glass et Buenfeld (*Glass et Buenfeld, 1999*). Cette analyse, parfois appelée dissolution sélective, se restreint généralement à un domaine de pH compris entre 13 et 9. Ce domaine permet dans un premier temps d'étudier le comportement des phases cimentaires en fonction du pH et dans un second temps de les identifier (*Peyronnard, 2008 ; Coussy, 2011*). Ce test est donc employé de prime abord comme un test de caractérisation minéralogique. Cependant il peut également faire office de test de capacité de neutralisation acide dans le but d'étudier l'influence du pH sur la solubilité des espèces chimiques entrant dans la composition des phases cimentaires.

L'originalité du travail de Glass réside dans l'interprétation des résultats issus du test. Traditionnellement, la courbe de neutralisation acide se traduit par l'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée. L'interprétation de cette courbe permet de mettre

en évidence les zones de bonne stabilité (stagnation du pH) de la matrice induite par la présence d'espèces minérales, en l'occurrence des phases cimentaires, en équilibre avec la phase aqueuse. Lorsque l'une des phases cimentaires est totalement solubilisée, il peut être observé une baisse, plus ou moins significative, du pH (saut de pH) jusqu'à la prochaine zone de bonne stabilité induite par la réactivité d'une autre phase cimentaire. Afin de mettre en évidence ces zones de bonne stabilité, Glass et Buenfeld proposent de calculer la dérivée de la courbe de neutralisation acide ($d[H^+]/dpH$) (**Glass et Buenfeld, 1999**). L'analyse différentielle permet ainsi de transformer les zones de bonne stabilité en une série de pics. Les pH d'obtention des pics permettent alors d'identifier les phases cimentaires présentes en fonction de leur pH de stabilité (**Peyronnard, 2008**).

Afin de garantir la pertinence de ce test, il est nécessaire de s'assurer que l'équilibre thermodynamique entre la matrice d'étude et la solution lixiviante est atteint. Pour cela différents essais préliminaires ont été mis en œuvre afin d'optimiser le ratio liquide/solide et le temps de contact sur l'évolution du pH de la suspension sédiment/solution (**Le Gall, 2011**). Les résultats de ces essais préliminaires ont montré que l'équilibre thermodynamique était atteint après 72 h d'agitation pour un ratio L/S de 4 mL/g.

Les quantités d'acide (HNO_3 à 2 mol/L) requises pour balayer la gamme de pH comprise entre 9 et 13, ont été préalablement déterminées à l'aide des résultats obtenus au cours de l'ANC. Les dissolutions sélectives ont été effectuées sur 20 g de sédiment traité sec dans des flacons en polypropylène de 250 mL. Pour respecter un ratio Liquide/Solide (L/S) de 4 mL/g de Matière Sèche (MS), 80 mL de solution acide ont été mis en contact avec le sédiment traité. Afin d'atteindre l'équilibre, les échantillons ont été soumis à une agitation mécanique par retournement, paramétrée à 10 tours/minutes pendant 72 h. Après 72 h d'agitation, les échantillons ont été centrifugés à 5525 G pendant 20 minutes puis filtrés à 0,45 μm sur des filtres en acétate de cellulose. Les mesures du pH, du Eh et de la conductivité ont été effectuées sur tous les surnageants clarifiés et filtrés. Étant donné que la dissolution des produits d'hydratation des phases cimentaires entraîne la solubilisation de certaines espèces ioniques et/ou de certains éléments majeurs, quelques échantillons ont été conservés à 4 °C, afin qu'ils puissent être analysés par chromatographie ionique et ICP-OES. Les tests ont été effectués en duplicat afin de vérifier la bonne répétabilité des résultats.

I.4. Analyse quantitative des espèces chimiques en solution

I.4.1. Dosage des espèces ioniques par chromatographie ionique

La mesure des espèces ioniques présentes dans la solution du sédiment traité a été réalisée par HPIC (High Pressure Ion Chromatography) utilisant un chromatographe Dionex®, Model IC25, équipé d'un générateur automatique d'éluant KOH EG40. Cette technique vise à séparer des ions polaires à l'aide d'une colonne constituée d'une résine échangeuse d'ions (phase stationnaire). La solution à analyser est introduite dans la colonne et est entraînée par un éluant (phase mobile). La rétention des ions présents en solution par la résine est fonction de leur charge et de leur taille. Le temps de rétention est donc spécifique à chaque espèce ionique ce qui permet de les séparer aisément. L'usage d'une cellule de conductivité électrique, en sortie de colonne, permet de doser les espèces ioniques dans l'échantillon liquide. Les éléments suivis dans cette étude sont les chlorures, les sulfates et en l'absence d'ajout d' HNO_3 , les nitrates. Ces analyses ont été effectuées en triplicat selon les normes NF EN 10304 (*AFNOR, 1996 a ; AFNOR, 1996 b*).

I.4.2. Dosage du carbone organique dissous par analyseur de carbone

La méthode employée au laboratoire (COT-mètre 5050A Shimadzu) est basée sur l'oxydation thermique du carbone présent dans les échantillons et la mesure de la quantité de dioxyde de carbone (CO_2) produite par spectrométrie IR. Dans cette méthode, la mesure du carbone organique en solution est indirecte. En effet, la teneur en carbone organique dissous (COD) est calculée par différence entre le carbone total¹⁶ (CT) et le carbone minéral¹⁷ (CIT) selon la norme NF EN 1484 (*AFNOR, 1997*). La mesure du CT est déterminée par dosage du CO_2 émis lors de la combustion de l'échantillon, sur catalyseur, dans un four, sous courant de dioxygène (O_2). La mesure du CIT est déterminée par quantification du CO_2 produit lors de la réaction acido-basique avec de l'acide phosphorique (15 %). Toutes les analyses ont été effectuées sur des échantillons préalablement filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ (*Hall et al., 1996*), c'est pourquoi les mesures ne concernent que le COD et non le COT. Les analyses ont été réalisées en triplicat.

¹⁶ CT : Ensemble du carbone contenu dans l'eau sous forme de carbone organique, inorganique et élémentaire.

¹⁷ CIT : Ensemble du carbone inorganique présent dans l'eau sous forme de carbone élémentaire, de dioxyde de carbone total, de monoxyde de carbone, de cyanures, de cyanates et de thiocyanates. Cependant, la plupart des appareils ne détectent que le CO_2 provenant des hydrogénocarbonates et des carbonates.

I.5. Évaluation de la réactivité des phases cimentaires au CO₂

I.5.1. Dispositif expérimental

La carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires est un processus de dégradation lent (mois/années). Dans le but d'obtenir en laboratoire des résultats sur une échelle de temps plus raisonnable (jours), il est nécessaire de mener les essais de carbonatation en conditions accélérées. Au cours des thèses de Kaibouchi et Rendek (**Kaibouchi, 2004 ; Rendek, 2006**), un pilote de carbonatation a été élaboré au LGCIE afin de suivre le processus de carbonatation et d'étudier le vieillissement des MIOM (mâchefers d'incinération d'ordures ménagères). Ce dispositif expérimental a été initialement conçu de manière à ce qu'un flux ascendant de CO₂ pur traverse en continu les matériaux étudiés (mâchefers) (**Rendek, 2006**). À l'issue des études expérimentales menées par Kaibouchi et Rendek (**Kaibouchi, 2004 ; Rendek, 2006**), le pilote de carbonatation a été modifié afin qu'il puisse être adapté à des matrices de type sédiment.

Le pilote de carbonatation employé au cours des travaux est représenté schématiquement sur la Figure III-2 et photographiquement sur la Figure III-3.

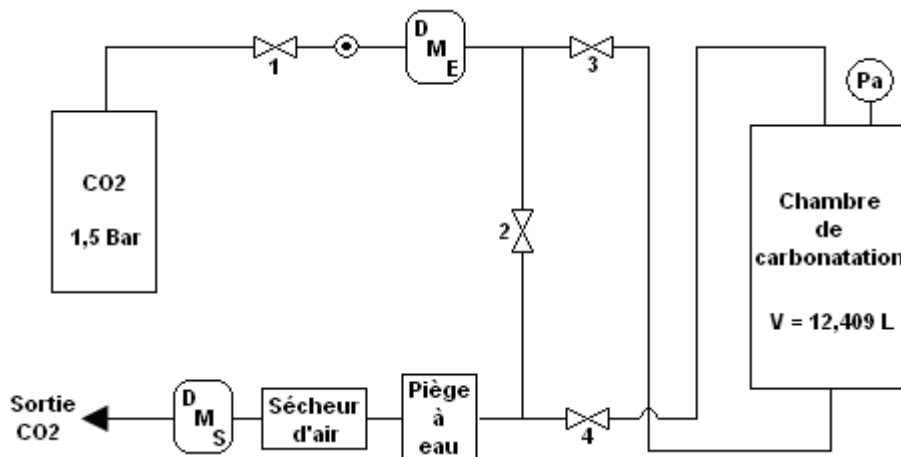


Figure III-2 : Schéma du pilote de carbonatation (DME : débitmètre massique à l'entrée, DMS : débitmètre massique à la sortie)



Figure III-3 : Photographie du pilote de carbonatation

L'entrée du pilote est reliée à une bouteille (B50 Air Liquide) sous pression contenant du CO₂ de qualité 4.5 (correspond à une pureté supérieure à 99,995 %). En sortie de bouteille, le gaz passe par une série de détendeurs puis par une vanne micrométrique qui permet de régler le débit à une valeur précise et constante. La pression en amont de la vanne micrométrique est réglée à 1,5 bars, la pression en aval de cette vanne est de l'ordre de la pression atmosphérique.

Les débits de gaz sont suivis, en amont et en aval du pilote, en continu à l'aide de deux débitmètres massiques AALBORG, calibrés pour du CO₂ pur, dont la gamme de mesure est comprise entre 0 et 1000 ml/min. Le débitmètre DME permet de mesurer le débit d'entrée et le débitmètre DMS de mesurer le débit de sortie. Les deux débitmètres sont reliés à un ordinateur afin d'enregistrer les données en continu à l'aide du logiciel IO Terminal (AALBORG®). Les débitmètres massiques étant sensibles à l'eau, un piège à eau et un sécheur (colonne contenant du silicagel) sont ajoutés après la sortie du pilote afin que l'humidité de la matrice ne détériore pas le débitmètre de sortie. Considérant que le gaz en sortie de bouteille est sec, aucune précaution particulière n'est nécessaire pour protéger le débitmètre d'entrée.

Un jeu de quatre vannes a également été installé afin de pouvoir isoler les débitmètres d'entrée et de sortie de la chambre de carbonatation. La conception du circuit de gaz permet, grâce au jeu des vannes, de court-circuiter la chambre de carbonatation dans le but de vérifier l'homogénéité des réponses des débitmètres. Le jeu de vannes permet également de travailler en circuit fermé dans le but de monter en pression dans la chambre de carbonatation. À cet effet, un manomètre a été placé afin de suivre l'évolution de la pression au sein de la chambre de carbonatation.

I.5.2. Protocole expérimental

Préparation des échantillons

En premier lieu, la granulométrie de la matrice d'étude a été choisie. Étant donné que la majorité des tests analytiques entrepris sur la matrice d'étude ont été effectués sur la fraction granulométrique inférieure à 2 mm, il était préférable de travailler sur la même fraction. Avant que l'échantillon de sédiment traité ne soit introduit dans la chambre de carbonatation, les caractéristiques chimiques telles que le taux d'humidité et le pH de la matrice ont été déterminées. La mesure du pH a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires que les tests à l'eau (*Kosson et al., 2002*). Nous nous sommes également assurés que la masse d'échantillon introduite était suffisante pour que l'incertitude sur la prise de masse induite par la carbonatation puisse être négligeable.

Mode opératoire

Un échantillon de 4 kg de sédiment traité a été introduit dans le réacteur à l'aide d'un support cylindrique en polychlorure de vinyle (PVC de l'anglais PolyVinyl Chloride) ajusté au diamètre interne de la chambre et à fond percé de trous répartis régulièrement. Afin de limiter les chemins préférentiels et d'assurer une répartition uniforme du CO₂, une couche de bidim[®] a été déposée au fond du support en PVC. Le débit d'entrée du dioxyde de carbone est fixé à 900 mL/min à l'aide de la vanne micrométrique. En sortie de bouteille, le CO₂ pur traverse le premier débitmètre puis la chambre en flux ascendant avant de traverser le second débitmètre. Le logiciel IO Terminal enregistre le débit d'entrée et de sortie par pas de 30 secondes pendant toute la durée de l'expérience.

La carbonatation est considérée comme terminée lorsque le débit de sortie du gaz est égal au débit d'entrée (*Kaibouchi, 2004 ; Rendek, 2006*). La quantité de CO₂ qui est entrée dans la chambre de carbonatation et la quantité de CO₂ qui en est sortie sont connues grâce aux jeux de données fournis par les débitmètres. Par différence, le volume de CO₂ qui a réagi avec la matrice peut être déterminé. La quantité de CO₂ consommée peut également être obtenue par différence entre la masse sèche (calculée) de la matrice avant et après carbonatation.

II. Résultats et discussions

II.1. Détermination qualitative des différentes formes de fixation des éléments chimiques selon un protocole d'extractions séquentielles

Les extractions séquentielles ont été mises en œuvre sur les sédiments AR et traité. Cette étude va permettre dans un premier temps d'identifier les phases qui sont potentiellement porteuses des polluants inorganiques. Dans un second temps, le rôle des phases cimentaires dans la mobilité et/ou la rétention des polluants inorganiques sera mis en évidence. Les éléments suivis ont été dosés dans chacune des fractions par ICP-OES.

Les résultats (valeurs moyennes sur des triplicats) des extractions séquentielles du sédiment traité et du sédiment AR sont présentés respectivement Figure III-4 et Figure III-5. Dans ces histogrammes sont représentées les distributions du calcium, du fer et du soufre ainsi que celles des polluants inorganiques cibles (Cu, Pb et Zn).

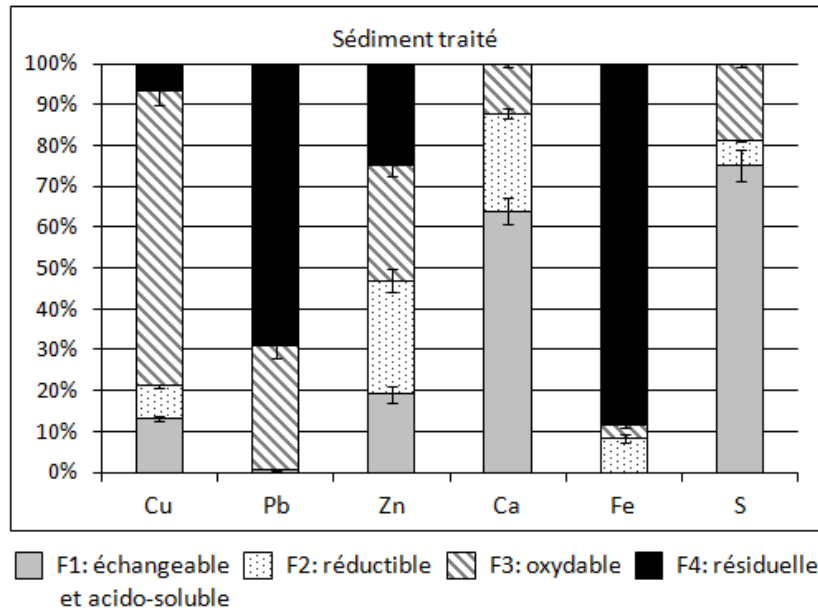


Figure III-4 : Résultats des extractions séquentielles pour le sédiment traité

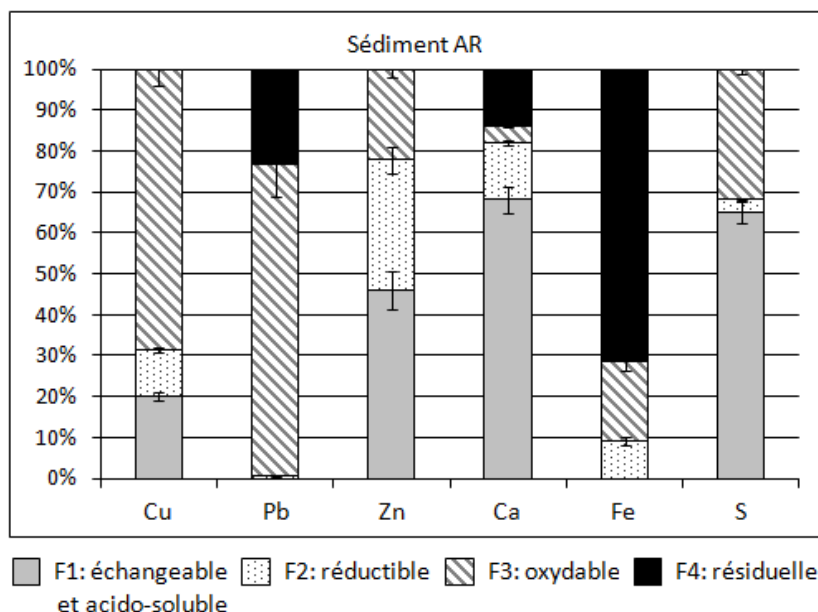


Figure III-5 : Résultats des extractions séquentielles pour le sédiment AR

II.1.1.1. Distribution des éléments majeurs

Le calcium

Le calcium (Ca) présent dans le sédiment AR, se distribue dans les quatre fractions, avec comme ordre d'affinité des fractions : $F1 > F4 \geq F2 > F3$. Contrairement au sédiment AR, le calcium présent dans le sédiment traité se répartit dans trois des quatre fractions uniquement, avec comme ordre d'affinité des fractions : $F1 > F2 > F3$. Le calcium semble plus accessible après traitement. Pour les deux sédiments, le calcium se trouve principalement dans la fraction échangeable et acido-soluble (F1) avec un taux d'extraction d'environ 65 %. Cela signifie que la majorité du calcium dans les deux sédiments est liée aux carbonates en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X (présence de calcite, d'aragonite et de dolomite dans les deux sédiments – voir Chapitre II).

Le soufre

Le soufre (S) se trouve majoritairement dans la fraction F1 des deux sédiments (65 % pour le sédiment AR et 75 % pour le sédiment traité). La forte présence du soufre dans la fraction F1 pour les deux sédiments, semble indiquer que le soufre est principalement sous forme de sulfates. La présence de sulfates pourrait être associée à des évaporites telles que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Billon a pu mettre en évidence au cours de ces travaux, qu'en présence d'oxygène, les AVS (Acid Volatile Sulfides) étaient partiellement détruits lors de l'attaque acide de la fraction acido-soluble (**Billon, 2001**). En accord avec ses travaux, les sulfates présents dans la fraction F1 des deux sédiments devraient être liés à la dissolution du gypse et dans une moindre mesure à l'oxydation des sulfures instables tels que la pyrite framboïdale et la pyrrhotite (mis en évidence lors des analyses par MEB-EDS du sédiment traité – voir Chapitre II). Toutefois, en considérant que la totalité du fer présent dans la fraction acido-soluble soit induite par l'oxydation des sulfures instables (0,02 % du fer extrait), il peut être conclu que le soufre, lié à ces espèces minérales, présent dans la fraction F1 est négligeable (0,05 % du soufre extrait).

Le fer

La répartition du fer (Fe) semble indiquer que celui-ci est présent majoritairement dans la fraction résiduelle (F4) pour les deux sédiments (70 % pour le sédiment AR et 90 % pour le sédiment traité). Ces résultats sont en adéquation avec les travaux de Kribi et Usero qui trouvent environ 90 % du fer sous forme résiduelle dans des sédiments (**Usero et al., 1998 ; Kribi, 2005**). Kribi attribue ce comportement au fait que le fer soit lié à la matrice cristalline des silicates d'aluminium (**Kribi, 2005**). Il semble que le traitement n'ait eu aucun impact sur la fraction réductible contrairement à la fraction oxydable qui devient quasi inexistante.

L'usage d'hydrochlorure d'hydroxylamine, pour extraire la fraction mobilisable dans un contexte réducteur, permet de solubiliser la fraction facilement réductible telle que les oxydes de manganèse et dans une moindre mesure les oxydes de fer (**Chatain, 2004**). De ce fait, la totalité du fer présent dans la fraction réductible ($\approx 10\%$) ne peut être attribuée uniquement à la présence de fer sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde.

En accord avec les travaux de Fytianos et de Renou, les (oxy)hydroxydes de fer complexés aux substances humiques, se retrouvent piégés par co-précipitation dans les grains des CSH et de la chaux (**Fytianos et Laurantou, 2004 ; Renou et al., 2009 b**). Le traitement a donc modifié les phases porteuses du fer ce qui a induit une diminution de la fraction oxydable et une augmentation de la fraction résiduelle.

Pour finir, et en accord avec les résultats obtenus en DRX et en MEB-EDS, il est probable qu'une faible proportion de fer, présente dans la fraction oxydable des sédiments AR et traité, soit liée à la présence de pyrite.

II.1.1.2. Distribution des métaux lourds

Le cuivre

Le profil du cuivre (Cu) dans les deux sédiments montre une distribution marquée dans la fraction oxydable (F3). L'affinité du cuivre pour la MO a été fréquemment observée lors d'extractions séquentielles (*Durand, 2003 ; Kribi, 2005 ; Lee et al., 2005*). Par ailleurs, les travaux de Pempkowiak lient plus spécifiquement le cuivre aux substances humiques (*Pempkowiak et al., 1999*). Toutefois, la présence potentielle de sulfures de cuivre sous forme de chalcopryrite ou de chalcocite ne doit pas être négligée (*Alloway, 1990 ; Bishop et al., 2005*). Selon le sédiment, 20 à 30 % du cuivre, se retrouve réparti entre la fraction échangeable et acido-soluble (F1) et la fraction réductible (F2). La présence de cuivre dans la fraction F2 semble indiquer la présence de cuivre sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Quant à la présence de cuivre dans la fraction F1, celle-ci semble indiquer la présence de cuivre sous forme de carbonates ou de sulfates.

Le plomb

La répartition du (Pb) dans le sédiment AR montre que celui-ci est majoritairement présent dans la fraction oxydable (environ 70 %) et dans une moindre mesure dans la fraction résiduelle, en accord avec les observations de Durand (*Durand, 2003*). La proportion relativement importante de plomb liée à la MO et/ou aux sulfures, peut s'expliquer par l'affinité de ce métal pour la MO (*Town et Filella, 2002 ; Navarro et al., 2008*) ainsi qu'à la présence potentielle de sulfures de plomb dans la matrice (*Baize, 1997 ; El Mufleh et al., 2010*). Après traitement, le plomb présente une affinité beaucoup plus marquée avec la fraction résiduelle (environ 70 %). Ce changement de profil a également été observé suite à l'ajout de phosphates dans un sol pollué (*Ma et al., 1997*). Le phosphate ayant la propriété de stabilisé les métaux lourds par piégeage, comme la chaux et le ciment, il peut être conclu que l'augmentation du plomb dans la fraction résiduelle suite à l'ajout de chaux et de ciment dans le sédiment AR soit induite par la capacité du traitement à piéger le plomb.

Le zinc

La distribution du zinc (Zn) dans les deux sédiments montre un changement de comportement avant et après traitement. Le zinc dans le sédiment AR apparaît majoritairement dans la fraction échangeable et acido-soluble et en proportion quasi-

équivalente dans les fractions réductible et oxydable. Dans le sédiment traité, le zinc se distribue dans les quatre fractions en proportions voisines. Cette répartition fractionnée a également été observée pour des sédiments de dragage (*Kribi, 2005*). Comme pour le fer et le plomb, le changement de comportement du zinc dans le sédiment traité est induit par la réactivité de la chaux et du ciment au sein de la matrice. La répartition quasi-équivalente du zinc dans les fractions F1, F2 et F3 du sédiment traité tend à indiquer que le zinc serait lié, en quantité équivalente, aux carbonates et/ou aux sulfates, aux oxydes et/ou hydroxydes ainsi qu'à la MO et/ou aux sulfures.

II.2. Évaluation de la mobilité potentielle des éléments majeurs et des espèces inorganiques

Des extractions simples à l'eau et à l'EDTA ont été réalisées, sur les sédiments AR et traité. Les objectifs sont, dans un premier temps, d'obtenir une « échelle de mobilité » par rapport au contenu total de notre matrice d'étude préalablement déterminé et dans un second temps de comparer les fractions solubles et mobilisables des sédiments AR et traité. Les éléments chimiques suivis au cours des tests à l'eau et à l'EDTA ont été dosés par ICP-OES dans les lixiviats de chacun des tests, après centrifugation et filtration à 0,45 µm.

Sédiment traité

Les extractions à l'eau effectuées sur le sédiment traité montrent que le Cu, le Pb et le Zn ainsi que le Ca et le Fe sont peu mobiles au pH naturel de la solution d'extraction (pH = 12,4). Les quantités mobilisées représentent environ 4 % de la masse de Cu total, 2,4 % de la masse de Ca total et moins de 0,01 % du Pb, du Zn et du Fe total (voir Figure III-6).

Une mobilisation importante des polluants inorganiques en présence d'EDTA est observée, témoignant de la forte affinité de cet agent complexant pour le Cu, le Pb et le Zn dans les conditions de pH du test (Figure III-6). L'efficacité de l'extraction à l'EDTA dépend de la compétition entre les réactions d'équilibres acido-basiques, de précipitation, *etc.*, et les équilibres de complexation. En effet, si le Pb était associé à des carbonates, des sulfates ou des oxydes, il serait facilement extrait par l'EDTA tandis que si celui-ci était associé aux sulfures, il ne serait pas extrait (*Davis et Hotha, 1998*). Cette mobilisation accrue peut également s'expliquer par le fait que l'EDTA ait la capacité d'extraire les métaux présents dans les phases non liées à la silice, ainsi que les métaux complexés à des ligands organiques (*Legret et al., 1994 ; Garrabrants et Kosson, 2000 ; Chatain, 2004*).

Au vu des résultats d'extraction à l'EDTA, il semble inapproprié d'établir une échelle de mobilité des polluants inorganiques car les rendements d'extractions observés pour les trois polluants inorganiques sont quasiment similaires ($\approx 100\%$). Ces résultats montrent que les polluants inorganiques sont faiblement retenus dans la matrice.

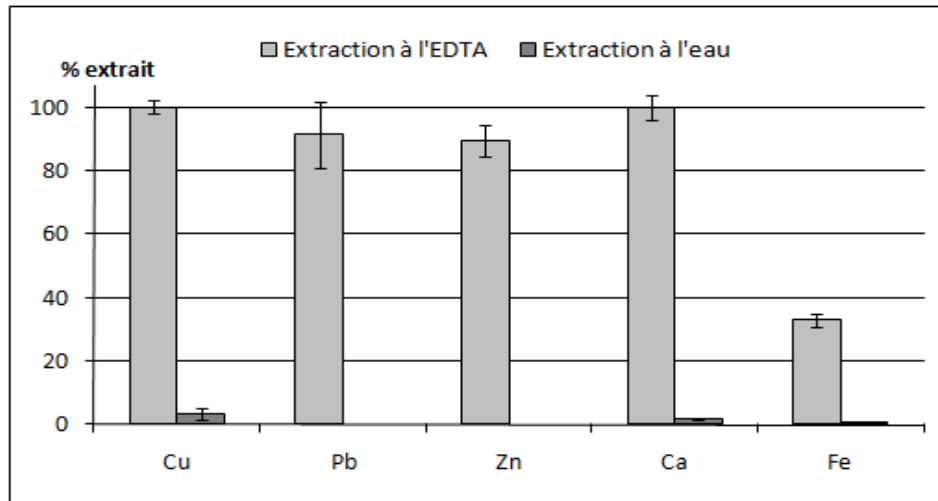


Figure III-6 : Comportement à la lixiviation des espèces chimiques présentes dans le sédiment traité

Malgré une constante de complexation avec l'EDTA plus faible que celles des autres cations inorganiques suivis ($pK_f = 11,6$ à pH 7), le calcium, présent en quantité nettement supérieure à celle des autres espèces suivies, est totalement extrait. Il apparaît que le calcium doit se trouver sous des formes particulièrement mobilisables par l'EDTA au pH considéré. D'après les travaux de Papassiopi, la mobilisation élevée de calcium en solution serait seulement induite par la dissolution de carbonate de calcium (*Papassiopi et al., 1999*).

En dépit d'une forte constante de complexation de l'EDTA avec la forme Fe^{3+} du fer ($pK_f = 25,1$ à pH 7), le pourcentage d'extraction du fer ne représente qu'un tiers du fer total. Ce faible rendement d'extraction est induit par la présence de fer dans des espèces minérales insolubles ou peu solubles dans les conditions opératoires du test. D'après les travaux de Sun, une partie du fer non extrait pourrait être liée aux (oxy)hydroxydes dans la matrice d'étude (*Sun et al., 2001*).

Sédiment traité vs. Sédiment AR

Afin de comparer la mobilité du calcium, du fer, et des polluants inorganiques suivis au cours des extractions simples effectuées sur les sédiments AR et traité, un tableau comparatif a été réalisé (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Résultats des extractions simples effectuées sur les sédiments AR et traité

Conditions d'extraction	Cuivre (Cu)		Plomb (Pb)		Zinc (Zn)		Calcium (Ca)		Fer (Fe)	
	Solution (mg/kg)	% extrait	Solution (mg/kg)	% extrait	Solution (mg/kg)	% extrait	Solution (g/kg)	% extrait	Solution (g/kg)	% extrait
Sédiment AR (Hr = 21,5 %)										
Eau déminéralisée (L/S = 10 mL/g ; pH = 7,7)	1,7	0,2	<LD	-	2,9	0,4	3,6	3,7	0,0	0,0
EDTA (0,05 mol/L ; L/S = 100 mL/g)	860,3	91,1	126,3	53,4	549,7	70,9	86,1	89,1	5,9	11,1
Sédiment traité (Hr = 20,9 %)										
Eau déminéralisée (L/S = 10 mL/g ; pH = 12,4)	27,0	3,5	<LD	-	<LD	-	2,4	1,6	0,0	0,0
EDTA (0,05 mol/L ; L/S = 100 mL/g)	863,1	100,0	192,3	91,3	621,2	89,3	151,7	100,0	2,2	33,0

L'évolution de la mobilité du calcium au cours des tests à l'eau, au pH naturel des sédiments, met en évidence que le calcium est moins disponible après traitement. Dans le contexte chimique des deux sédiments, la mobilisation du calcium est uniquement liée aux espèces minérales en équilibre au pH du test. En effet, dans les conditions opératoires d'extraction du sédiment AR (pH = 7,7), la mobilité du calcium sera contrôlée par l'équilibre de dissolution des carbonates de calcium alors que dans les conditions opératoires d'extraction du sédiment traité (pH = 12,4), la mobilité du calcium sera contrôlée par l'équilibre de dissolution de la portlandite (**Glass et Buenfeld, 1999**).

À l'inverse du calcium, l'évolution de la mobilité du cuivre met en évidence que celui-ci est plus disponible dans les conditions opératoires du test à l'eau effectué sur le sédiment traité. De par le caractère amphotère du cuivre, l'augmentation de la solubilité du cuivre est induite par le pH basique de la solution d'extraction. Concernant l'évolution de la mobilité du plomb, du zinc et du fer, celle-ci met en évidence que ces éléments sont faiblement mobilisables dans les conditions opératoires des deux extractions.

Pour finir, les extractions à l'EDTA mettent en évidence que le calcium, le fer et les espèces inorganiques suivies ont un rendement d'extraction supérieur après traitement. Étant donné que les conditions opératoires des deux tests sont similaires (pH compris entre 7 et 8 – dissolution des phases cimentaires pour ces valeurs de pH), cette variation de comportement ne peut que traduire l'impact du traitement sur la matrice. En effet, l'ajout

de chaux et de ciment au sein de la matrice AR a entraîné une élévation du pH ce qui a perturbé la chimie de la MO, induit la formation de nouvelles espèces minérales (CSH, portlandite, ettringite) ainsi que des réactions en chaîne dans lesquelles ces différents éléments ont pu être associés.

Il peut donc être conclu que dans les conditions « naturelles » des sédiments, le cuivre est plus soluble après traitement. De plus, les extractions à l'EDTA des deux sédiments ont pu mettre en évidence que la fraction biodisponible de l'ensemble des composés étudiés était plus importante après que le sédiment ait été traité à la chaux et au ciment. Il semble donc que le traitement ait un résultat contraire à l'effet recherché lors de son utilisation dans le cadre du programme SEDiGEST.

II.3. Étude de l'influence du pH sur le comportement des sédiments et sur la solubilisation des éléments chimiques

II.3.1. Détermination de la capacité de neutralisation acido-basique des sédiments AR et traité

Le test de capacité de neutralisation acido-basique (ANC) a été réalisé sur les sédiments AR et traité. Les résultats de l'ANC obtenus pour les sédiments AR et traité sont présentés Figure III-7. L'interprétation de ces résultats se fait à l'aide de courbes représentant le pH à l'équilibre (obtenu au bout de 48 h) en fonction des quantités d'acide (HNO_3) ou de base (NaOH) ajoutées. Les quantités d'acide ou de base ajoutées sont exprimées en milliéquivalents H^+ /g de matière sèche (meq H^+ /g de MS). Les milliéquivalents positifs correspondent à l'ajout d'acide et les milliéquivalents négatifs correspondent à l'ajout de base. Les tableaux de données des ANC des sédiments AR et traité sont présentés dans l'Annexe III.

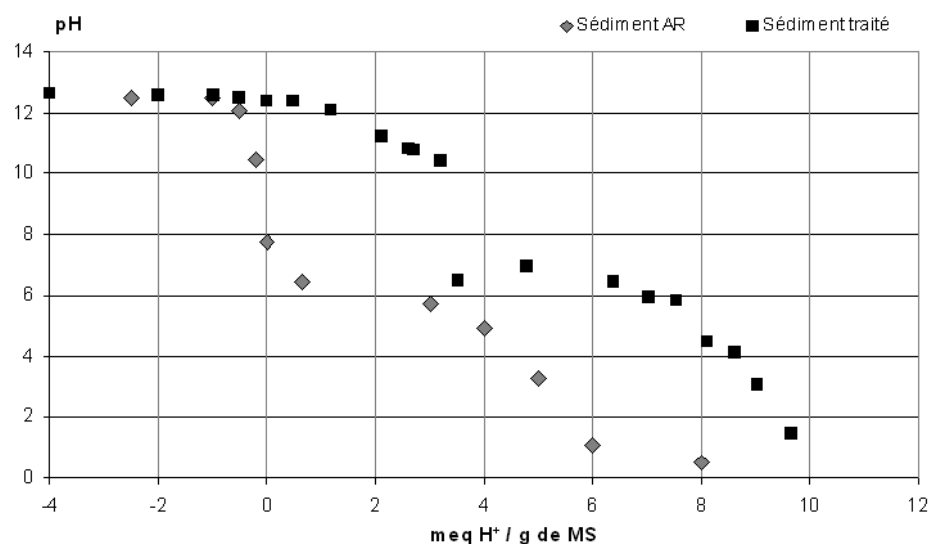


Figure III-7 : Courbe de neutralisation acido-basique des sédiments AR et traité

L'étude de la courbe ANC du sédiment traité est tout d'abord présentée, suivie d'une étude comparative entre le sédiment traité et le sédiment AR.

Sédiment traité

Les capacités tampons d'un matériau se déterminent par la présence de plateaux sur la courbe de neutralisation acido-basique (ANC). L'allure de la courbe de neutralisation du sédiment traité met en évidence un fort pouvoir tampon de la matrice pour des pH fortement alcalins (> 10) tout d'abord, et neutres ($6 < \text{pH} < 7$) d'autre part. Ces zones de bonnes stabilités physico-chimiques sont liées à la présence de certaines phases minérales.

À pH 12 (pH naturel), le pH est contrôlé par le premier système tampon, instauré par la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Glass et Buenfeld, 1999). La dissolution de celle-ci se traduit par un relargage de Ca. La présence de portlandite a été mise évidence par l'analyse DRX et l'analyse thermogravimétrique. Le second système tampon est observé dans l'intervalle de pH compris entre 10 et 11. Il peut être induit par la décalcification des CSH et de l'ettringite (Fried, 2006). La présence des CSH et de l'ettringite a été mise en évidence lors des analyses thermogravimétriques et des analyses DRX, respectivement. Un dernier système tampon apparaît pour des pH compris entre 6 et 7. Ce dernier plateau correspond à l'équilibre de dissolution des carbonates (calcite (CaCO_3), aragonite (CaCO_3) et dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et se traduit visuellement par un dégagement de CO_2 . Dans cette zone de bonne stabilité physico-chimique du matériau, l'acide nitrique employé lors des tests ANC a pu conduire à l'oxydation des phases sulfurées de type pyrite (FeS_2) présentes dans le sédiment traité, en

sulfates (SO_4^{2-}) (**Kadioğlu et al., 1995**). Un fort relargage de calcium et de sulfates en solution devrait donc être observé. Les minéraux (FeS_2 , CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) évoqués précédemment ont été mis en évidence lors des analyses de DRX.

Malgré un fort pouvoir tampon pour des pH alcalins et neutres, il apparaît que la matrice d'étude est très instable et qu'elle est susceptible d'évoluer rapidement pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 10. Dans un contexte de valorisation de cette matrice, les conditions environnementales pourraient avoir une grande influence sur ce paramètre et donc sur le potentiel de mobilisation des polluants.

Sédiment traité vs. Sédiment AR

L'analyse de la courbe ANC du sédiment AR met clairement en évidence l'impact du traitement sur le contrôle du pH. En effet, les pouvoirs tampons liés à la présence de portlandite, de CSH et d'ettringite dans le sédiment traité, n'apparaissent pas sur le sédiment AR. C'est pourquoi le pH « naturel » du sédiment AR est de 7,7. L'ajout de chaux et de ciment a donc conduit à une élévation du pH « naturel », mais a également permis d'augmenter la résistance de la matrice aux attaques acides. Il peut également être constaté que le pouvoir tampon induit par les équilibres de dissolution des carbonates est plus important après traitement. Au cours de la mise en œuvre du procédé de stabilisation/solidification en extérieur (présence de CO_2 atmosphérique), une partie de la chaux a dû se carbonater ce qui a conduit à la formation de carbonates de calcium (**Regnault et al., 2005**).

II.3.2. Influence du pH sur la mobilisation des éléments

II.3.2.1. Mobilité du calcium

Contrairement aux sédiments AR (pH naturel de 7,7), le calcium présent dans le sédiment traité (pH naturel de 12,4) se solubilise dès le début de l'attaque acide jusqu'à l'obtention d'un pH de 10, où un premier palier de solubilisation est atteint (Figure III-8). La présence de calcium dans la majorité des produits d'hydratation du ciment explique ce phénomène. La portlandite, qui est l'hydrate cimentaire le moins stable, se solubilise en premier suivie par les CSH et l'ettringite (**Fried, 2006 ; Peyronnard, 2008**). Le profil de mobilisation du calcium pour les deux sédiments semble être plus ou moins similaire pour des valeurs de pH inférieures à 6. En effet, il se dessine pour les deux profils une solubilisation accrue du calcium liée à la dissolution des carbonates à pH 6 et un palier de solubilisation à partir de

pH 4. Ce palier de solubilisation, observable pour des valeurs de pH inférieures à pH 4, correspond à la mise en solution totale du calcium présent dans les différentes phases minérales des sédiments.

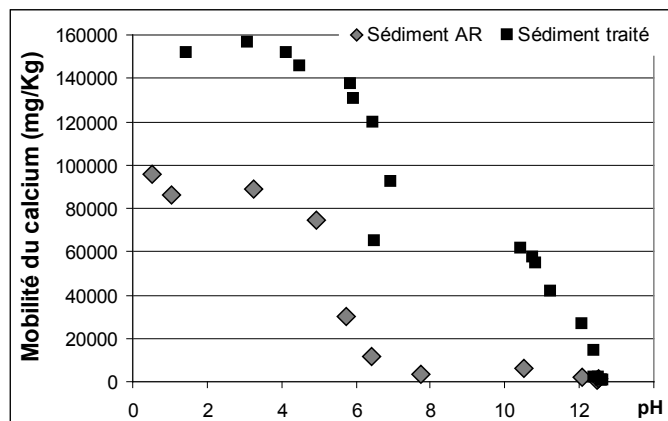


Figure III-8 : Mobilisation du calcium en fonction du pH pour les sédiments AR et traité

II.3.2.2. Mobilité du carbone organique dissous et du carbone inorganique total

Les mesures du carbone organique dissous et du carbone inorganique total ont également été effectuées sur les lixiviats obtenus lors de l'analyse de neutralisation acido-basique (ANC) à l'aide d'un analyseur de carbone (COT-mètre) et sont présentées Figure III-9 et Figure III-10.

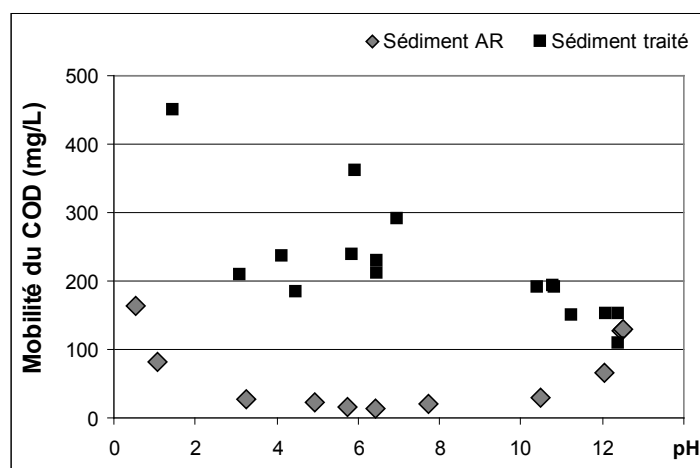


Figure III-9 : Mobilisation de carbone organique dissous en fonction du pH

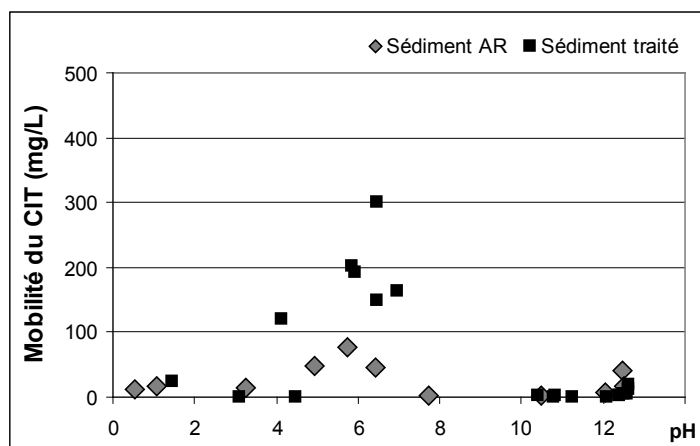


Figure III-10 : Mobilisation de carbone inorganique total en fonction du pH

Sédiment AR

Le sédiment AR montre un profil de mobilisation du carbone organique dissous (COD) conforme aux observations effectuées par Giroud et Meng, dans le cadre du programme de recherche SEDiGEST (*Giroud, 2008 ; Meng, 2009*), sur des matrices sédimentaires n'ayant pas subi de traitement, ce qui se traduit par une mobilisation plus importante de COD en milieu extrêmement acide et extrêmement basique. Concernant le pic de mobilisation observé en milieu extrêmement acide ($\text{pH} \leq 2$), il a pu être constaté au cours de la préparation des échantillons en conditions acides, une coloration de la solution lixiviante de jaune à marron, suggérant la présence de MO. Comme les acides humiques sont solubles en milieu basique et qu'ils précipitent en conditions extrêmement acides (*Alloway, 1990 ; Butcher et al., 1992*), la mobilisation de COD observée pour des valeurs de pH inférieures à 2, peut être attribuée à la solubilisation des acides fulviques. Par voie de conséquence, la mobilisation de COD observée en milieu extrêmement basique ($\text{pH} \geq 10$) peut être attribuée à la solubilisation des acides humiques.

Le profil de mobilisation du carbone inorganique total (CIT) est également conforme aux observations effectuées par Giroud et Meng dans le cadre de SEDiGEST (*Giroud, 2008 ; Meng, 2009*), ce qui se traduit par une mobilisation en CIT de l'ordre du mg/L sur l'ensemble de la gamme de pH avec, toutefois, un pic de mobilisation pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 7. Le pic de mobilisation observé pour ces valeurs de pH est principalement dû à la dissolution des carbonates de calcium (CaCO_3). La formation de gaz carbonique (CO_2) au cours de la dissolution des carbonates de calcium traduit l'absence de carbone inorganique pour des valeurs de pH inférieures à 3. Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur la mobilisation du calcium.

Sédiment AR vs. Sédiment traité

Le sédiment traité montre une forte mobilisation du carbone organique dissous sur la quasi-totalité des valeurs de pH (teneur \approx 250 mg/L), ainsi que deux pics de mobilisation de l'ordre de 400 mg/L à pH 6 et en conditions extrêmement acides. La mobilisation du COD observée sur l'ensemble de la gamme de pH, contrairement au sédiment AR, peut être induite par l'ajout de chaux dans le sédiment. En effet, l'ajout de chaux a certainement entraîné un fractionnement de la MO de type acides humiques en molécules plus petites, de type acides fulviques, rendant cette dernière plus disponible lors des tests ANC (*Harvey et al., 2010*). Ceci expliquerait que le pic de mobilisation en milieu extrêmement basique, caractéristique des acides humiques, soit relativement peu marqué. Toutefois, en accord avec les travaux de Renou (*Renou et al., 2008 b ; Renou et al., 2009 a ; Renou et al., 2009 b*), il est probable que la MO de type acides humiques soit piégée par co-précipitation lors de la précipitation de la chaux, ce que traduit le pic de mobilisation à pH 6, induit par la dissolution des carbonates de calcium.

II.3.2.3. Mobilité des ions majeurs

Les chlorures et les sulfates ont été dosés dans les lixiviats par chromatographie ionique. Les courbes de mobilité des sulfates et des chlorures en fonction du pH sont représentées respectivement Figure III-11 et Figure III-12.

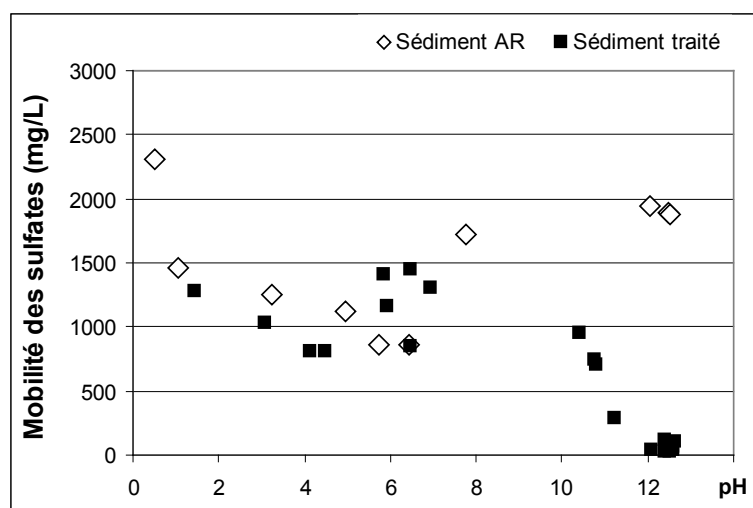


Figure III-11 : Solubilisation des sulfates en fonction du pH

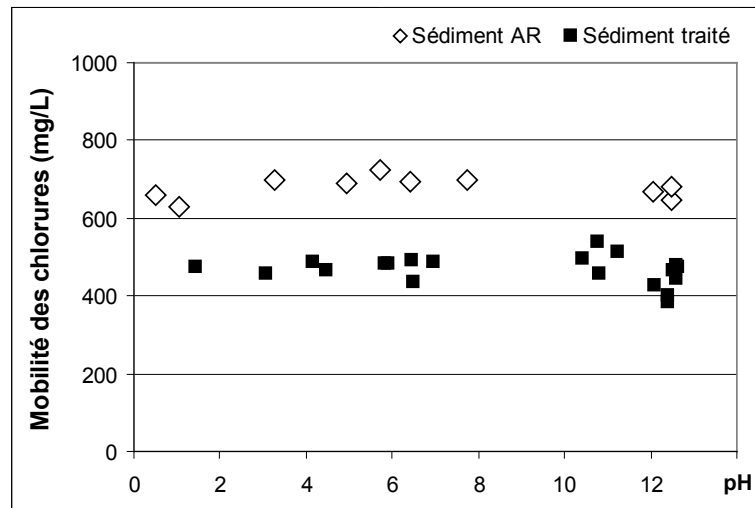


Figure III-12 : Solubilisation des chlorures en fonction du pH

Le sédiment traité

Le profil de solubilisation des sulfates en milieu basique est similaire à celui du calcium. En effet, les sulfates se solubilisent dès le début de l'attaque acide jusqu'à l'obtention d'un pH de 10, où un palier de solubilisation est atteint à environ 1 000 mg/L. La présence de sulfates dans certains produits d'hydratation du ciment, notamment l'ettringite, peut expliquer le comportement des sulfates en milieu basique (**Peyronnard, 2008**). Le palier de solubilisation observé, pour des valeurs de pH < 10, est probablement lié aux équilibres thermodynamiques de précipitation/dissolution du gypse (**Peyronnard, 2008**). La présence de gypse a été mise en évidence lors des analyses par diffraction de rayons X. L'instabilité observée à pH 6, peut être liée à l'oxydation de la pyrite par l'ajout d'acide nitrique, lors des tests ANC (**Kadioğlu et al., 1995**), ainsi qu'à la précipitation de gypse liée à l'accroissement de la concentration en calcium et en sulfate dans la solution.

Le profil de mobilisation des chlorures est constant sur l'ensemble de la gamme de pH avec une teneur de l'ordre de 500 mg/L. L'apport de chlorure dans la matrice est uniquement lié à l'environnement marin du sédiment. La présence d'halite (NaCl) a été mise en évidence lors des analyses DRX.

Sédiment traité vs. Sédiment AR

L'analyse des profils de solubilisation des sulfates et des chlorures du sédiment AR met en évidence que les teneurs observées pour le sédiment traité sont de moindre importance. En effet, il peut être noté que la teneur en chlorures du sédiment traité est de l'ordre de

500 mg/L contre 700 mg/L pour le sédiment AR. La baisse significative de la teneur en chlorure, dans le sédiment traité, n'est pas exclusivement liée à un effet de dilution suite à l'ajout de chaux et de ciment dans la matrice. Une partie des chlorures a certainement dû être solubilisée lors de la mise en œuvre du traitement. Il est à noter que des teneurs en chlorure similaires, ont été observées au cours du programme de recherche SEDiGEST, pour des sédiments ayant subi un ressuyage et une aération, par Giroud et Meng (**Giroud, 2008 ; Meng, 2009**). Concernant la mobilisation des sulfates, il peut être noté que l'absence de produits d'hydratation du ciment dans le sédiment AR, se traduit par la solubilisation des sulfates en milieu extrêmement basique. Cette observation met en évidence le rôle de l'ettringite dans le contrôle de la solubilisation des sulfates en milieu basique.

II.3.2.4. Mobilité des polluants inorganiques

La mobilisation des métaux associés aux espèces minérales et/ou à la MO est contrôlée par plusieurs phénomènes tels que l'adsorption/désorption, la précipitation/dissolution, l'oxydation/réduction, résultant de changements physico-chimiques dans le milieu comme la force ionique, les conditions redox, et le pH (**Alloway, 1990 ; Sigg et al., 2000 ; Deneux-Mustin et al., 2003 ; Chatain, 2004 ; Lions, 2004 ; Deschamps et al., 2006 ; Ciesielski et al., 2007**). Parmi ces trois paramètres, la variation du pH est celui dont l'action sur la mobilité des ETM est la plus déterminante, car la spéciation du métal change avec le pH et influence la fixation sur la phase solide (**Blanchard, 2000**).

Les polluants cibles identifiés lors des minéralisations, ainsi que le fer, ont été suivis lors des tests ANC. Le fer, le cuivre, le plomb et le zinc ont également été dosés dans les lixiviats par ICP-OES.

Le fer

Le profil de mobilisation du fer, pour les deux sédiments, est identique (Figure III-13). En effet, le fer se mobilise pour des valeurs de pH inférieures à 6. La solubilisation du fer en milieu acide ($\text{pH} < 6$) peut être induite par la dissolution des (oxy)hydroxydes de fer (**Moszkowicz, 2002**) et dans une moindre mesure par l'oxydation de la pyrite suite à l'ajout d'acide nitrique lors des tests ANC (**Kadioğlu et al., 1995**).

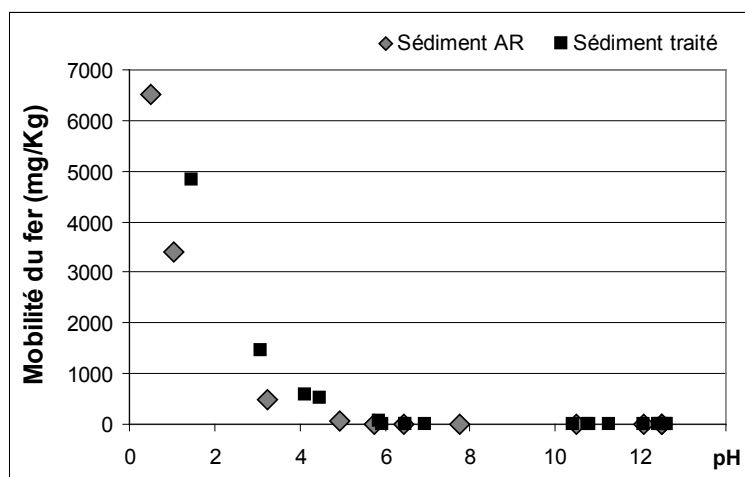


Figure III-13 : Solubilisation du fer en fonction du pH

Le cuivre

Le cuivre présente un comportement quasi-similaire pour les deux sédiments (Figure III-14). En effet, il peut être observé une forte solubilisation du cuivre pour des valeurs de pH inférieures à 6, ainsi qu'une solubilisation en milieu extrêmement basique (pH > 12) plus modérée de l'ordre de 200 mg/kg (soit environ 18 % du cuivre extrait) pour le sédiment AR et de l'ordre de 30 mg/kg (soit environ 4 % du cuivre extrait) pour le sédiment traité. Cette similitude de comportement tend à mettre en évidence que le cuivre est présent dans les deux sédiments sous les mêmes formes chimiques. En accord avec les résultats des extractions séquentielles et les travaux de Kadioğlu, Renou et Harvey (*Kadioğlu et al., 1995 ; Renou et al., 2009 b ; Harvey et al., 2010*), la solubilisation du cuivre pour des valeurs de pH inférieures à pH 6, peut être induite par la présence de carbonates et de sulfures de cuivre, ainsi que par la présence de cuivre, complexé à la MO, piégé dans les grains des CSH et de la chaux. La rupture de pente observée pour des valeurs de pH inférieures à 4 sur la courbe de solubilisation du cuivre est similaire, par comparaison, à celles observées sur les courbes de mobilisation du carbone organique dissous (COD) et des sulfates. Le contrôle potentiel du cuivre par la MO et les composés soufrés (sulfures et/ou sulfates) devra donc être pris en considération.

La mobilisation du cuivre pour des valeurs de pH supérieures à 12, révèle le caractère amphotère de celui-ci. La faible mobilisation du cuivre à ce pH pour le sédiment traité peut mettre en évidence la précipitation du cuivre sous forme de carbonate basique de cuivre, tel que la malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), favorisée dans les conditions physico-chimiques induites par le traitement (*Plassard et al., 2000 ; Hlaváčková, 2005*).

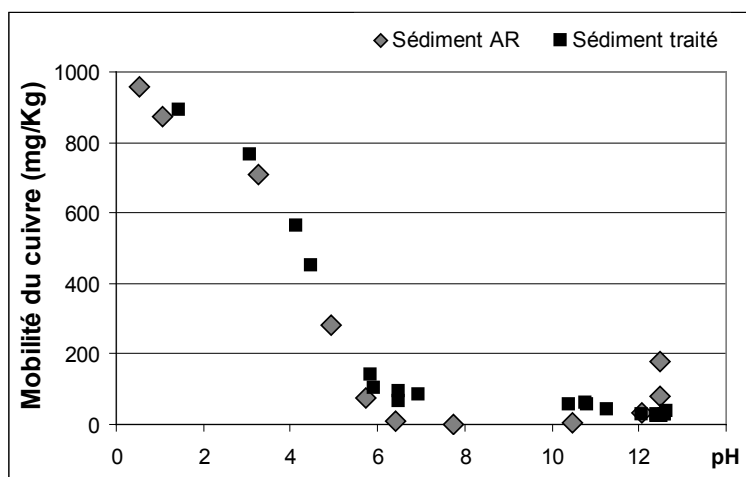


Figure III-14 : Solubilisation du cuivre en fonction du pH

Le plomb

D'après les extractions séquentielles, le plomb semble se partager entre la fraction oxydable (F3) et la fraction résiduelle (F4). Par ailleurs, l'affinité du plomb pour la fraction oxydable est beaucoup plus marquée pour le sédiment AR (70 %) que pour le sédiment traité (30 %). Cependant l'analyse des courbes de solubilisation (Figure III-15), en milieu extrêmement acide, met en évidence que le plomb est beaucoup plus soluble dans le sédiment traité que dans le sédiment AR. En effet, les rendements d'extraction du plomb à pH 1 sont de l'ordre de 100 % pour le sédiment traité et de 60 % pour le sédiment AR. Toutefois, en accord avec les travaux de Ma sur l'impact de l'ajout de phosphate sur la mobilité du plomb (*Ma et al., 1997*), si le traitement à la chaux et au ciment induit le piégeage du plomb dans les produits d'hydratation des phases cimentaires (*Brault, 2001 ; Bénard, 2003*), à pH 1 ces phases sont complètement solubilisées. De ce fait, il paraît plausible que le plomb « délocalisé », suite au traitement, soit plus soluble en conditions extrêmement acides.

Les observations faites pour le cuivre, concernant sa solubilisation pour des valeurs de pH inférieures à 4, semblent appropriées pour le plomb. Comme le cuivre, l'association du plomb avec la MO et avec des composés soufrés (sulfures et/ou sulfates) devrait être prise en considération. La possibilité que le plomb, complexé à la MO, soit piégé par co-précipitation dans les phases cimentaires ne devraient pas être exclues non plus (*Croisé, 1964 ; Renou et al., 2009 b ; Harvey et al., 2010*). L'absence de mobilisation du plomb, en milieu extrêmement basique (pH > 12), malgré son caractère amphotère, suggère que celui-ci est précipité sous forme d'hydroxyde de plomb (*Cartledge et al., 1990 ; Imyim, 2000*).

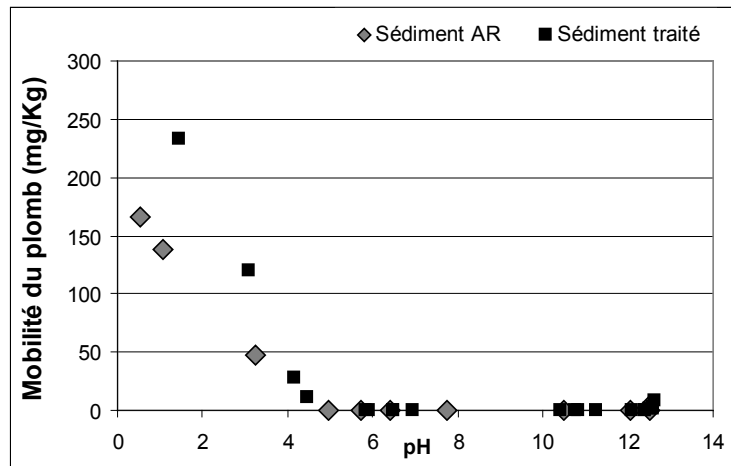


Figure III-15 : Solubilisation du plomb en fonction du pH

Le zinc

Le zinc présente un comportement au pH similaire pour les deux sédiments. La solubilisation du zinc, pour des valeurs de pH inférieures à 6, se rapproche de celui du calcium, ce qui semble indiquer que le zinc est lié à des phases porteuses de type carbonates. D'après les extractions séquentielles, le zinc se partage entre toutes les fractions du sédiment. De ce fait, il est relativement difficile d'associer le zinc à des espèces minérales. Toutefois, l'absence de mobilisation du zinc en conditions extrêmement basiques (pH > 12), malgré son caractère amphotère, suggère la précipitation du zinc sous forme de carbonate basique tel que l'hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) ou d'hydroxyde de zinc (*Hlaváčková, 2005*).

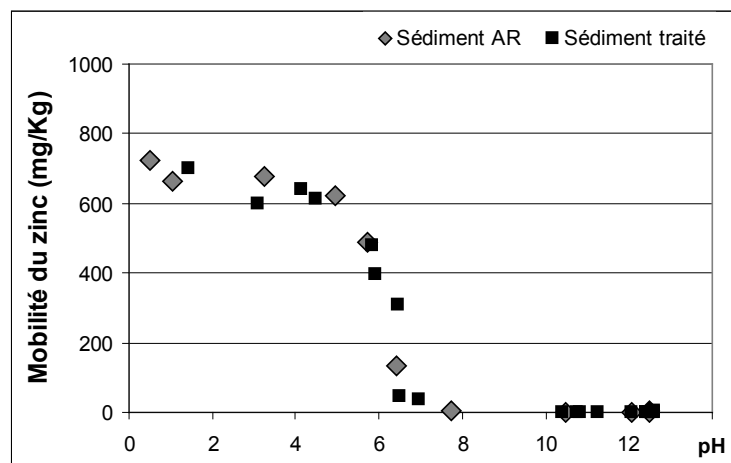


Figure III-16 : Solubilisation du zinc en fonction du pH

Remarques

Bien qu'il semble que le traitement n'ait eu que peu d'influence sur la mobilité du fer et du zinc, l'analyse des courbes de solubilisation du cuivre et du plomb a montré des différences de comportement. L'usage d'un traitement, à la chaux et au ciment, a généralement pour objectif de stabiliser les matériaux réactifs. En modifiant le pH naturel du sédiment AR, le traitement aurait dû placer le matériau dans une zone de bonne stabilité, où les espèces inorganiques sont faiblement mobilisables. Or, il s'avère que le cuivre présente une solubilisation plus importante au pH « naturel » du sédiment traité. Concernant le plomb, l'analyse de sa courbe de solubilisation a mis en évidence que le traitement favorisait sa solubilisation en milieu acide ($\text{pH} < 4$). Les risques de pollution par le plomb et le cuivre sont donc plus grands après traitement.

II.4. Test de dissolution sélective

Le tableau de données du test de dissolution sélective est présenté dans l'Annexe IV. La Figure III-17 représente la courbe de neutralisation et les courbes d'analyse différentielle de l'ANC et de l'évolution de la conductivité. Il peut être observé, sur la courbe de neutralisation, deux paliers de stabilisation de pH. La retranscription de la courbe de neutralisation par calcul différentiel met clairement en évidence les deux paliers observés par la présence de deux pics aux mêmes pH : l'un à pH 12,2 et l'autre à pH 10,3. Comme l'avait remarqué Peyronnard au cours de ces travaux, l'analyse différentielle de la courbe de neutralisation acide et celle de l'évolution de la conductivité donne deux courbes pratiquement similaires (**Peyronnard, 2008**). Toutefois, des différences, notamment sur les intensités relatives, peuvent être observées. En effet, l'analyse différentielle de l'évolution de la conductivité met en évidence des différences d'intensités relatives à pH 11 et à pH 9,8, caractéristiques de la réactivité d'un troisième hydrate et de la précipitation d'une espèce minérale, respectivement. Bien que le pic de précipitation à pH 9,8 n'ait pas pu être identifié, les pics de dissolution ont pu être caractérisés à l'aide de travaux antérieurs (**Glass et Buenfeld, 1999 ; Fried, 2006 ; Peyronnard, 2008**) et de l'analyse du comportement au pH des espèces chimiques présentes dans la matrice d'étude.

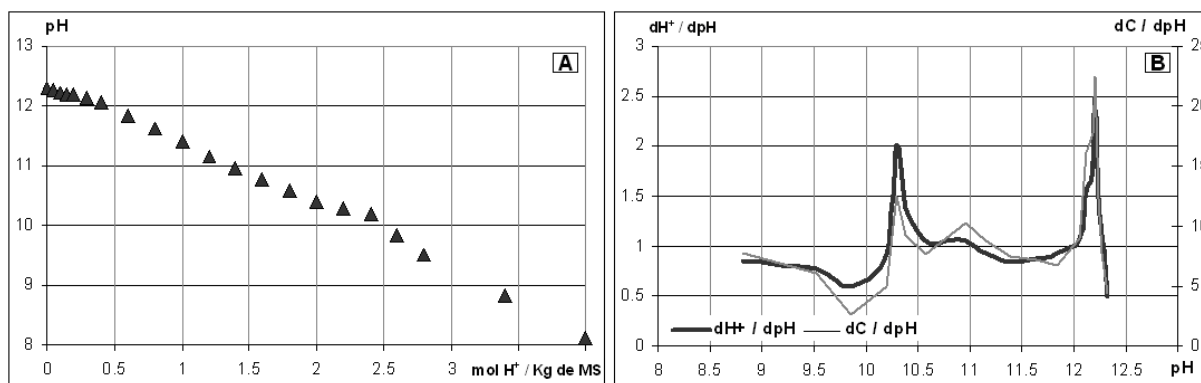


Figure III-17 : Courbe de neutralisation acide (A) et courbes d'analyse différentielle de l'ANC et de l'évolution de la conductivité (B) obtenues à partir du sédiment traité

Par comparaison, les résultats de cette étude sont, dans une moindre mesure, similaires à ceux obtenus par Glass sur l'étude d'un ciment de Portland (*Glass et Buenfeld, 1999*) (Figure III-18). Cette similitude met en évidence que le ciment de Portland possède une signature qui lui est propre, qu'il soit le constituant majoritaire ou minoritaire d'un matériau. À travers les travaux de Glass et ceux d'autres auteurs (*Glass et Buenfeld, 1999 ; Fried, 2006 ; Peyronnard, 2008 ; Peyronnard et al., 2009 a ; Coussy, 2011 ; Coussy et al., 2011*) il est possible d'émettre des hypothèses sur l'identité des phases cimentaires présentes dans la matrice d'étude.

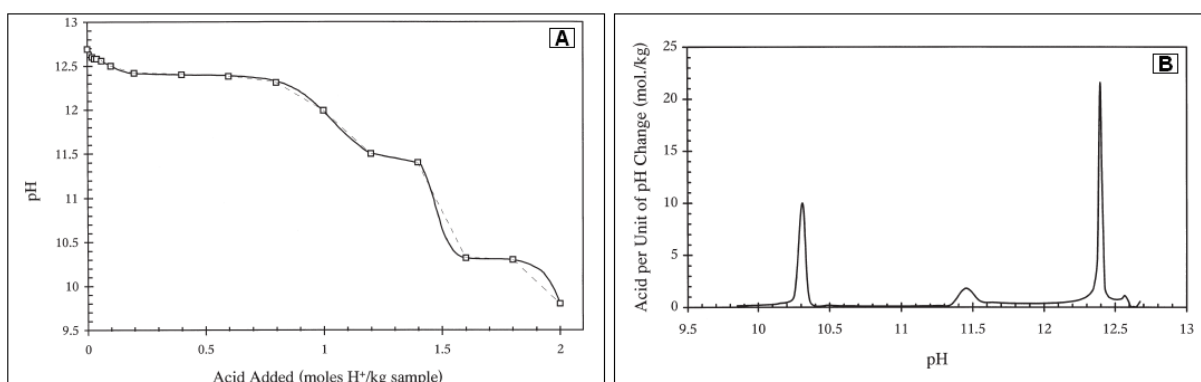


Figure III-18 : Courbe de neutralisation acide (A) et courbe d'analyse différentielle de l'ANC (B) d'un ciment de Portland (*Glass et Buenfeld, 1999*)

Chaque pic observé sur la Figure III-17 révèle la dissolution d'un des produits d'hydratation qui compose le sédiment traité. La résistance de cette matrice à l'ajout d'acide semble être contrôlée par la dissolution de trois hydrates dont les pH de dissolution sont de 12,2, 11 et 10,3. Le premier pic à pH 12,2 est attribué, sans équivoque, à la dissolution de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en raison de ses caractéristiques physico-chimiques connues (*Glass et Buenfeld, 1999*). Concernant le second et le troisième pic, les auteurs semblent être

partagés (Fried, 2006 ; Peyronnard et al., 2009 a ; Coussy et al., 2011). En effet, il semble que l'attribution des pics soit fonction du type du matériau et des interactions potentielles entre celui-ci et la solution lixiviante. D'une manière générale, l'attribution du second pic, présent pour des valeurs de pH comprises entre 11 et 11,5, et du troisième pic, présent pour des valeurs de pH comprises entre 10 et 10,5, se distribuent entre la dissolution des CSH et de l'ettringite.

Afin de discriminer l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) par rapport aux CSH ($\text{Ca}_{0,8}\text{SiO}_{2,8}\cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$), la solubilisation des sulfates et du silicium en fonction du pH ont été suivies au cours du test de dissolution sélective. L'analyse de la solubilisation du calcium n'aurait pas été judicieuse, étant donné que ces espèces minérales en sont toutes deux constituées. L'aluminium aurait également pu être suivi pour étudier le comportement de l'ettringite, mais les analyses par ICP-OES ont montré des teneurs inférieures à la limite de détection. Les courbes de solubilisation des sulfates et du silicium de pH 10 à pH 12,5 sont représentées Figure III-19.

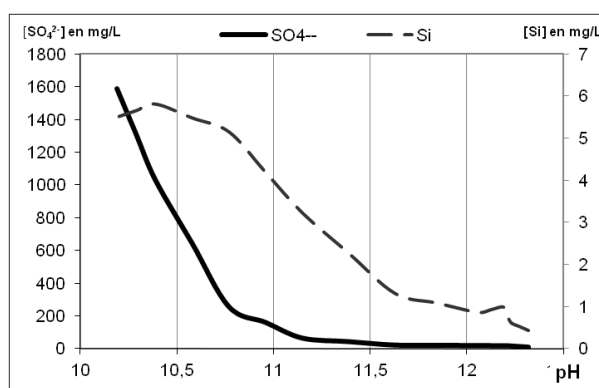


Figure III-19 : Solubilisation des sulfates et du silicium dans le cadre de la dissolution sélective du sédiment traité

Ces courbes de mobilisation des sulfates et du silicium mettent en évidence que le silicium commence à se solubiliser pour des valeurs de pH supérieures à celles des sulfates. De ce fait, le pic observé à pH 11 peut être assimilé à la dissolution des CSH et celui observé à pH 10,3 à la dissolution de l'ettringite.

La dissolution sélective a permis, dans un premier temps, d'établir un lien entre les analyses minéralogiques sur solides et le comportement à la lixiviation en milieu basique (pH > 10) de notre matériau. Dans un second temps, ce test a mis en évidence que le pouvoir tampon de la matrice d'étude est gouverné par trois hydrates : la portlandite, l'ettringite et les CSH.

II.5. Carbonatation accéléré du sédiment traité

II.5.1. Optimisation de la procédure de carbonatation

Les débits de CO₂ sont suivis et enregistrés en continu grâce au logiciel IO Terminal puis transférés et analysés sous Excel. La Figure III-20 présente les courbes de débit d'entrée et de sortie du CO₂ en fonction du temps. L'évolution du débit de sortie, au cours de l'expérimentation, permet de visualiser la cinétique de carbonatation du sédiment traité dans les conditions expérimentales propres au protocole mis en œuvre au laboratoire.

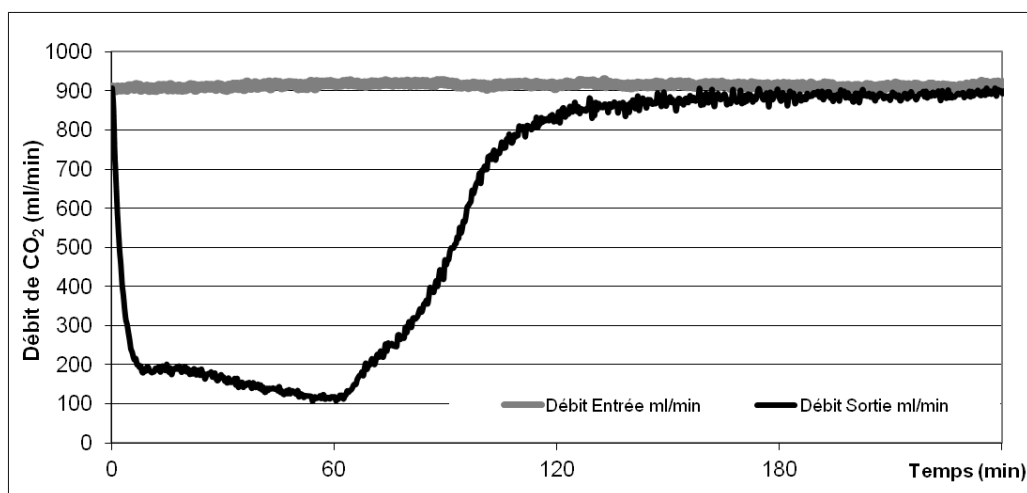


Figure III-20 : Évolution des débits d'entrée et de sortie du CO₂ en fonction du temps

L'analyse de la courbe de l'évolution du débit de sortie montre que celui-ci chute brusquement dès les premières minutes de l'expérience. Après une heure d'expérience, le débit de sortie augmente jusqu'à se stabiliser, approximativement, à la valeur du débit d'entrée. En accord, avec les travaux de Kaibouchi (*Kaibouchi, 2004*), cette observation laisse supposer que dans nos conditions d'expérience, une durée d'exposition au CO₂ de 4 heures devrait être suffisante pour carbonater le sédiment traité. Toutefois, il s'est avéré que le pH du sédiment traité, après ce premier essai, était de 11. La carbonatation n'a donc pas été complète. En accord avec les travaux de Rendek (*Rendek, 2006*), l'expérience a été réitérée sur une durée de 3 jours. Suite à cette seconde expérience, le pH du matériau après carbonatation était de 8. Toutefois, un second contrôle du pH, quelques jours plus tard, a montré que celui-ci s'était stabilisé à 10.

L'augmentation significative du pH après carbonatation peut être expliquée de la façon suivante : la dissolution de la portlandite en ions Ca²⁺ et OH⁻ induite par la transformation du dioxyde de carbone gazeux en acide carbonique (H₂CO₃), a conduit à la précipitation de

cristaux de calcite autour des grains de portlandite et des CSH (**Regnault et al., 2005 ; Hyvert, 2009 ; Vu, 2011**). L'enveloppe de calcite formée autour des grains de portlandite et des CSH, les a progressivement isolé, en raison de la faible porosité de la calcite (**Hyvert, 2009**). L'effet protecteur de la calcite a donc induit une erreur sur la première mesure de pH. Cette mesure de pH pourrait être appelée un « faux-positif ». Concernant la seconde mesure de pH, il se peut qu'après quelques jours, il y ait eu un état d'équilibre entre le cœur du grain basique ($\text{pH} > 12$) et l'enveloppe protectrice neutre ($7 > \text{pH} > 8$) conduisant à la formation de grains uniformes basiques ($\text{pH} = 10$). Les premiers essais de carbonatation réalisés, dans les mêmes conditions opératoires que Kaibouchi et Rendek, n'ont donc pas permis d'atteindre la carbonatation complète du sédiment (**Kaibouchi, 2004 ; Rendek, 2006**).

Des études ont mis en évidence l'influence de la teneur en eau dans la bonne marche du procédé de carbonatation (**Jaafar, 2003 ; Kaibouchi, 2004 ; Thiery, 2005 ; Rendek, 2006**). En effet, une faible teneur en eau limiterait la solubilité du CO_2 dans les eaux porales et interstitielles ne permettant pas de carbonater l'ensemble de la matrice. *A contrario*, bien que rendant possible la solubilité du CO_2 , une forte teneur en eau tend à saturer la structure poreuse de la matrice (**Gervais et al., 2004 ; Vu, 2011**). Comme le coefficient de diffusion du CO_2 en phase liquide est 104 fois plus faible que sous forme gazeuse, les processus de diffusion du CO_2 vers la surface des minéraux réactifs sont extrêmement faibles et les mécanismes réactionnels associés généralement inexistantes (**Hyvert, 2009**). Selon le type de matrice à carbonater, la teneur en eau optimale peut varier entre 15 et 20 % pour des MIOM (**Kaibouchi, 2004 ; Rendek, 2006**) et autour de 30 % pour des pâtes de ciment (**Thiery, 2005**). La teneur en eau du sédiment traité étant de l'ordre de 20 %, un troisième essai a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires que précédemment en imposant que la teneur en eau du sédiment traité soit de 30 %. Après 3 jours de carbonatation, l'échantillon de sédiment traité avait durci, ne formant plus qu'un monolithe. Broyé puis tamisé à 2 mm, le monolithe aurait conduit à une nouvelle matrice potentiellement différente de la matrice traitée « simplement » carbonatée. Pour cette raison, les essais suivants ont été réalisés aux taux d'humidité « naturel » du sédiment traité.

Afin que la vitesse de progression du front de carbonatation ne soit pas ralentie par la formation d'eau libre qui peut obstruer partiellement la structure poreuse de la matrice (**Vu, 2011**) et pour limiter les phénomènes de dissolution/précipitation qui peuvent engendrer l'agglomération des grains, certains auteurs usent d'un dispositif d'agitation mécanique au sein de la chambre de carbonatation (**Bodénan et al., 2006**). La mise en place d'un tel dispositif étant impossible, le sédiment traité a été, lors des essais de carbonatation suivant,

brassé manuellement, à l'aide d'une pelle, à l'extérieur de la chambre de carbonatation, une fois par jour sur la durée de la carbonatation. L'ouverture journalière de la chambre de carbonatation ne permettant pas d'évaluer convenablement la quantité de CO₂ absorbé par la matrice, la configuration du pilote (flux ascendant) a été modifiée pour travailler en circuit fermé. Ce choix permet également de « forcer » la carbonatation en maintenant une pression de 0,5 bar dans la chambre de carbonatation.

De ce fait, et dans le but de suivre l'évolution de la carbonatation, à chaque ouverture de la chambre de carbonatation, la masse de sédiment traité a été pesée avant et après que celui-ci ait été homogénéisé. Par le suivi de la prise de masse, la quantité et le volume de CO₂ absorbé, par kg de masse sèche, ont pu être déterminés. Une prise d'échantillon journalière de 100 g a également permis de suivre l'évolution de la teneur en eau et du pH. Afin de s'assurer de la bonne marche du procédé de carbonatation, les essais ont été réalisés sur une durée de 9 jours. Enfin, pour s'assurer que la matrice carbonatée soit à l'équilibre (portlandite vs. calcite), le pH n'a été mesuré que 7 jours après la prise d'échantillon.

II.5.2. Exploitation des résultats expérimentaux issus de la carbonatation

Les mesures de pH, de taux d'humidité (%) et de prise de masse (%) effectuées lors de la mise en œuvre du procédé de carbonatation sur le sédiment traité sont présentées dans le Tableau III-4. La prise de masse a été déterminée en faisant le rapport entre la masse sèche au jour J_n et la masse sèche au jour J_{n-1} .

Tableau III-4 : Évolution du pH, de l'humidité relative et de la prise de masse du sédiment traité durant la carbonatation

	pH moy (± 0,1)	Hr moy (± 0,3 %)	Prise de masse (%)
J	12,6	20,3	0,00
J+1	9,5	20,8	3,95
J+2	8,8	20,5	0,50
J+3	8,5	20,5	0,00
J+4	8,3	20,2	0,39
J+5	8,3	20,0	0,23
J+6	7,7	19,7	0,33
J+7	7,7	19,7	0,00
J+8	7,8	19,3	0,56
J+9	7,7	19,3	0,00
Prise de masse (% cumulé)			5,96

Les résultats présentés dans le Tableau III-4 mettent en évidence une stabilisation du pH après le 6^{ième} jour de carbonatation. L'augmentation du taux d'humidité, après 24 h, traduit la formation d'eau liée aux réactions de carbonatation, en accord avec la littérature (*Gervais, 1999 ; Regnault et al., 2005 ; Hyvert, 2009*). La diminution du taux d'humidité, observée les jours suivants, est de l'ordre de $1,0 \pm 1,5$ %. L'évolution de la prise de masse du sédiment traité met en évidence que la réaction de carbonatation des phases cimentaires se produit, en grande majorité, sur les premières 24 h. Celle-ci représente environ 70 % de la prise de masse totale.

La prise de masse apparente totale de l'échantillon au bout de 9 jours de carbonatation a été estimée à $6,0 \pm 0,1$ %. Ce résultat peut être converti en volume de CO₂ (V_{CO₂}) absorbé par kg de matière sèche, en supposant que le CO₂ se comporte comme un gaz parfait, à partir de l'équation (33).

$$V_{CO_2} = \left(\frac{RT}{P} \right) \left(\frac{\% \Delta m}{100 \times M_{CO_2}} \right) \quad (33)$$

Avec : R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹ P = 1,013.10⁵ Pascal T = 293 K
M_{CO₂} = Masse molaire du CO₂ (kg.mol⁻¹)
%Δm = Pourcentage de la prise de masse par rapport à la MS

Le volume de CO₂ absorbé au cours de la carbonatation est donc estimé à 32,8.10⁻³ m³ par kilogramme de MS soit 32,8 ± 0,5 L.kg⁻¹ MS.

Une corrélation entre la teneur relative en calcium et le volume de CO₂ absorbé peut être réalisée. L'analyse élémentaire par fusion alcaline et mise en solution acide, effectuée par le SARM sur le sédiment traité a mis en évidence que la matrice d'étude était composée de 144,5 g/kg de calcium. Si tout le calcium présent dans le sédiment traité venait à se carbonater, il peut être estimé que 86,5 L de CO₂ serait consommé par kilogramme de sédiment traité sec. Par conséquent, il peut être conclu que seuls 37,9 % du calcium présent dans le sédiment traité est réactif au cours de la carbonatation. Ce qui signifie que 37,9 % du calcium constitutif du sédiment traité est présent dans les produits d'hydratation des phases cimentaires, telles que la portlandite et les CSH.

II.5.3. Influence de la carbonatation sur le comportement du sédiment traité

L'effet de la carbonatation sur le comportement du sédiment traité a été évalué au travers différents tests tels que la capacité de neutralisation acido-basique et l'influence au pH. Après analyse des résultats obtenus à l'issue du test d'influence au pH, il a pu être constaté que l'évolution du fer et des polluants inorganiques (cuivre, plomb et zinc) en fonction du pH, dans le sédiment carbonaté et traité, était similaire sur l'ensemble de la gamme de pH. Cette similitude de comportement semble indiquer qu'il n'y aurait aucune affinité du fer, du cuivre, du plomb et du zinc pour les phases cimentaires. De ce fait, ne seront présentés dans cette étude que le comportement au pH du calcium et du carbone organique dissous.

Capacité de neutralisation acido-basique

Le test de capacité de neutralisation acido-basique réalisé sur le sédiment carbonaté a été mis en œuvre dans les mêmes conditions opératoires que les sédiments AR et traité. Pour une meilleure visibilité, les résultats de l'ANC obtenu pour les trois sédiments sont présentés Figure III-21. Le tableau de données de l'ANC du sédiment carbonaté est accessible dans l'Annexe III.

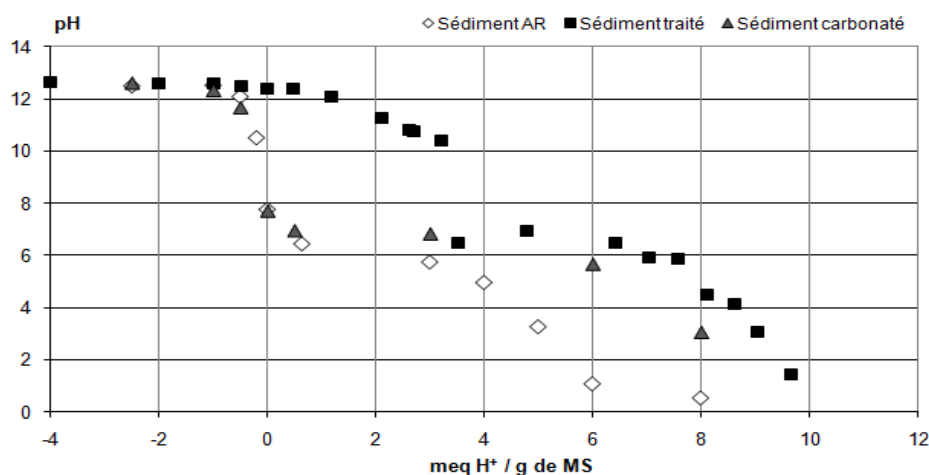


Figure III-21 : Courbe de neutralisation acido-basique des sédiments AR, traité et carbonaté.

Tout d'abord, il semble que le protocole de carbonatation employé soit concluant, car le pH « naturel » du sédiment carbonaté est de 8. Il peut donc être conclu que les pouvoirs tampons, induits par la présence de portlandite, de CSH et d'ettringite, ont été neutralisés suite à la formation de carbonates, conformément aux résultats connus et attendus (*Gervais, 1999 ; Meima et al., 2002 ; Kaibouchi, 2004 ; Thiery, 2005 ; Rendek, 2006 ; Van Gerven et al., 2007 ; Vu, 2011*). La formation de calcite est clairement mise en évidence sur la courbe ANC du sédiment carbonaté. En effet, le plateau observé pour des valeurs de pH comprises entre 6 et 8, imputé principalement au pouvoir tampon de la calcite, est beaucoup plus marqué pour le sédiment carbonaté.

Après carbonatation, le sédiment traité puis carbonaté présente des caractéristiques similaires à celles du sédiment AR : pH « naturel » et forte instabilité de la matrice. Toutefois, la formation de calcite permet au sédiment carbonaté d'avoir un domaine de stabilité plus important pour des valeurs de pH neutres. En effet, il peut être noté que la fin de capacité de neutralisation induite par les carbonates est atteinte après l'ajout de 4 meq H⁺ pour le sédiment AR contre 6 meq H⁺ pour le sédiment carbonaté.

Mobilisation du calcium

L'influence du pH sur la solubilisation du calcium présent dans les sédiments AR, traité et carbonaté est représentée Figure III-22.

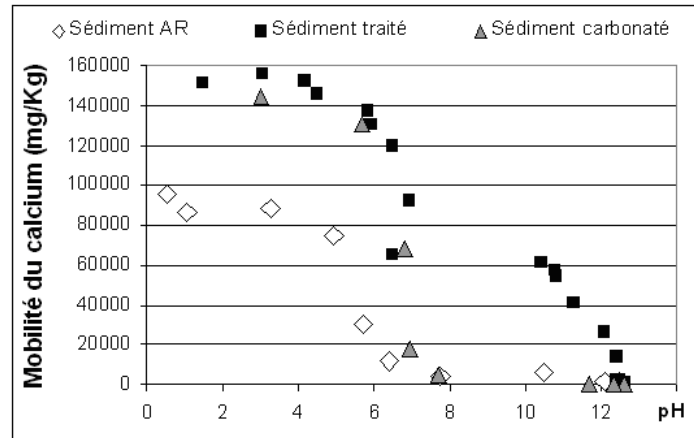


Figure III-22 : Solubilisation du calcium en fonction du pH pour les sédiments AR, traité et carbonaté

En accord avec les observations faites sur la courbe ANC du sédiment carbonaté, il peut être constaté que le calcium se solubilise pour des valeurs de pH inférieures à pH 7. L'absence de solubilisation en milieu basique (pH > 10) confirme la réactivité du CO₂ sur les produits d'hydratation du ciment. La forte solubilisation du calcium pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 6 tend à indiquer, qu'après carbonatation, la majorité du calcium est présent sous forme de carbonates.

Mobilisation du carbone organique dissous

L'influence du pH sur la mobilisation du COD présent dans les sédiments AR, traité et carbonaté est représentée Figure III-23.

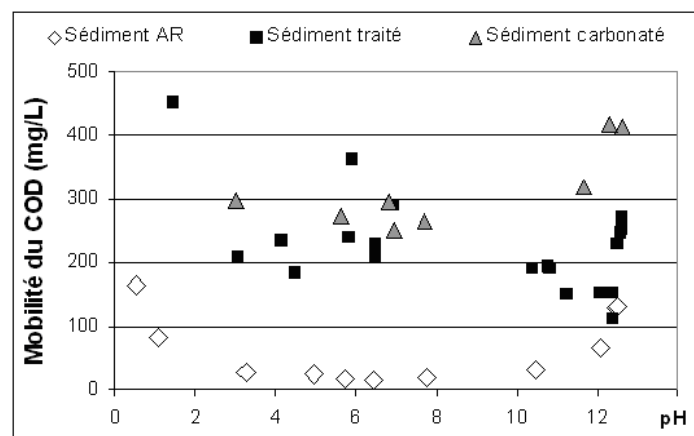


Figure III-23 : Mobilisation du carbone organique dissous (COD) en fonction du pH pour les sédiments AR, traité et carbonaté

Suite aux remarques faites concernant le rôle de la chaux dans la dégradation et/ou le piégeage par co-précipitation de la MO lors de l'analyse des courbes de solubilité du COD des sédiments AR et traité, il est intéressant de constater que le COD présent dans le sédiment carbonaté présente une mobilisation plus marquée en milieu extrêmement basique. Il peut donc être confirmé qu'une partie des acides humiques (*Alloway, 1990 ; Butcher et al., 1992*) co-précipite avec les phases cimentaires (*Croisé, 1964 ; Renou et al., 2009 b*). Il semble que l'enveloppe protectrice des phases cimentaires « protège » les acides humiques, jusqu'à ce qu'ils soient libérés.

II.6. Tests de corrélations statistiques

Dans cette étude, les individus statistiques sont représentatifs du nombre d'échantillons analysés au cours des tests ANC et des tests d'influence au pH, et les variables qualitatives sont représentatives des mesures analytiques effectuées sur chacun des échantillons.

II.6.1. Résultats et comparaisons des différentes ACP

La majeure partie des données obtenues, pour les trois sédiments, au cours des tests ANC et d'influence au pH a été rassemblée dans des tableaux de données afin qu'une étude statistique par analyse en composantes principales puisse être menée. Ces analyses permettront de mettre en évidence ou non, quelques similarités de comportement entre les différents éléments, par des associations entre eux. Ces associations devraient faciliter l'identification des phases porteuses des polluants.

Les tableaux de données utilisés pour les différentes ACP ainsi que les matrices des coefficients de corrélation qui leurs sont propres sont respectivement disponibles en Annexe III et Annexe V. Le pourcentage d'inertie des axes 1 et 2 étant acceptable (supérieur à 75 %) pour les trois sédiments, seuls les deux premiers axes factoriels ont été conservés lors de la mise en œuvre de l'ACP.

Sédiment AR et carbonaté

Les deux premiers axes des ACP des sédiments AR et carbonaté représentent respectivement 77,9 et 84,3 % de l'inertie totale. Les cercles de corrélation obtenus pour ces sédiments sont représentés Figure III-24. Il est intéressant de constater que les sédiments AR et carbonaté montrent des profils similaires. Lors de l'analyse des cercles de corrélation ou des matrices de coefficients de corrélation, les deux sédiments ne montrent que peu de

différences. Ces premières observations sont en accord avec celles faites sur les courbes ANC des sédiments.

Il subsiste tout de même quelques différences entre les sédiments AR et carbonaté. En effet, il semble qu'après la carbonatation, les chlorures soient corrélés aux ETM (r compris entre 0,76 et 0,79 selon l'élément), au fer ($r = 0,76$) et au calcium ($r = 0,58$) et que le COD ne soit plus lié à ces mêmes éléments. Étant donné que les tableaux de données de ces deux sédiments ne sont constitués que d'un nombre restreint d'individus (entre 8 et 11), leurs analyses statistiques ne peuvent pas être considérées comme acceptables bien que l'inertie des axes factoriels soit correcte. De ce fait, l'exploitation de ces données ne servira que d'aide à la compréhension de l'analyse statistique du sédiment traité.

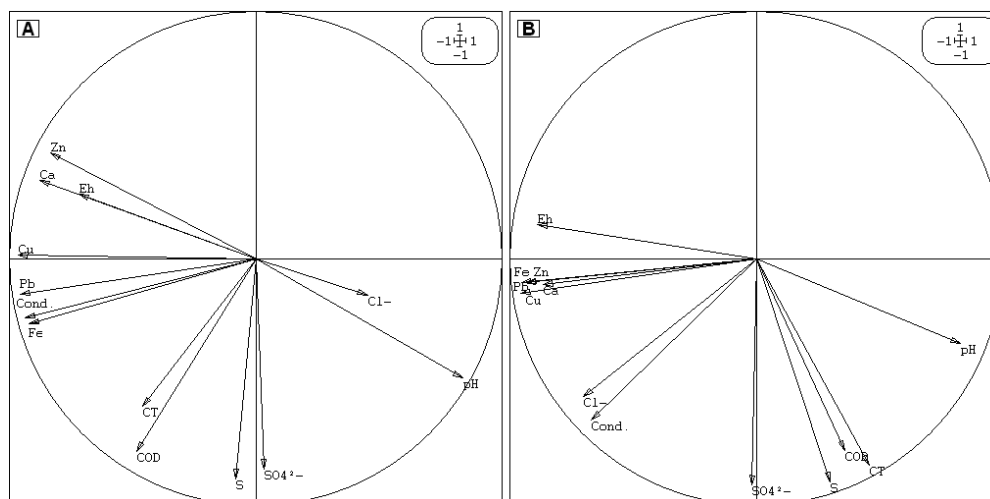


Figure III-24 : Cercles de corrélations du sédiment AR (A) et sédiment carbonaté (B), projection des treize variables sur les axes factoriels 1 – 2

Sédiment traité

Les deux premiers axes de l'ACP du sédiment traité représentent 75,4 % de l'inertie totale. Le cercle de corrélation obtenu pour ce sédiment est représenté Figure III-25. Il est intéressant de constater que le pH est diamétralement opposé à la quasi-totalité des variables. En accord avec les coefficients de corrélation, le pH montre de très forte anti-corrélation avec le calcium et le zinc ainsi qu'une forte anti-corrélation avec le cuivre, le soufre et les sulfates. Graphiquement, le pH et le COD semblent anti-corrélés entre eux or il s'avère que le pH influe pour seulement 28 % ($r^2 \times 100$) dans la mobilisation du COD ($r = -0,53$). Le cercle de corrélation du sédiment traité montre très clairement que l'inertie de l'axe factoriel 1 est grandement influencée par le pH. Le pH est également une variable importante pour les

autres sédiments, mais de poids moindre. Les caractéristiques particulières du sédiment traité, liées à l'ajout de chaux et de ciment, ont accentué ce phénomène.

Mathématiquement il existe une relation entre le CT et le COD, c'est pourquoi tout deux sont fortement corrélés dans les trois sédiments. Les sulfates et le soufre sont également très fortement corrélés. L'oxydation des sulfures lors des tests d'ANC par l'acide nitrique est responsable de ce comportement (*Kadioğlu et al., 1995*). Une très forte corrélation du calcium avec le soufre et les sulfates est observable pour le sédiment traité, en accord avec les observations faites en DRX, où la présence de gypse et d'ettringite a pu être mise en évidence.

Il est également intéressant de souligner la très forte corrélation entre le calcium et le zinc, ce qui tend à confirmer l'affinité du Zn avec les carbonates. Le calcium montre également des corrélations avec les autres ETM, le fer, le soufre et les sulfates. L'affinité du calcium avec les éléments suivis serait par ordre décroissant : $Zn > S/SO_4^{2-} > Cu > Pb = Fe$. La possibilité, que le cuivre et le plomb soient également associés aux carbonates, doit être prise en considération lors de l'assemblage minéralogique.

Même si les extractions séquentielles ont mis en évidence que le cuivre était majoritairement lié à la fraction oxydable (MO/sulfures), l'analyse du cercle de corrélation et des coefficients de corrélation semble indiquer que celui-ci est faiblement corrélé au soufre et au COD. D'après les coefficients de corrélation, le cuivre se partagerait entre les sulfures ($r = 0,44$) et la MO ($r = 0,45$). Le plomb montre, quant à lui, une corrélation plus marquée pour le COD ($r = 0,60$) que pour le soufre ($r = 0,33$). Bien que les coefficients de corrélation du soufre et des sulfates avec les autres variables du sédiment traité soient quasi-similaires, l'analyse des tableaux de corrélation a mis en évidence que les coefficients de corrélation de ces espèces avec le zinc étaient légèrement différentes. En effet, le zinc montre une corrélation plus forte avec les sulfates ($r = 0,62$) qu'avec le soufre ($r = 0,55$). Cette différence pourrait suggérer que le zinc est lié aux sulfures et aux sulfates dans la matrice. Le zinc montre également une légère corrélation avec le COD ($r = 0,46$). L'affinité du COD avec les ETM serait par ordre décroissant : $Pb > Zn \geq Cu$ ($0,60 > 0,46 \geq 0,45$), et celle du soufre avec les ETM serait : $Zn > Cu > Pb$ ($0,55 > 0,44 > 0,33$). De très fortes corrélations entre les ETM peuvent être observées, notamment entre le cuivre et le plomb ($r = 0,87$). Ce comportement peut signifier que les ETM sont portés par les mêmes phases et que celles-ci réagissent de la même manière lors des tests ANC. Les fortes corrélations qui subsistent entre les ETM peuvent également être soulignées sur les sédiments AR et carbonaté.

Enfin, bien que les analyses en DRX, microscopie optique et MEB-EDS aient mis en évidence la présence de pyrite, il semble que le fer et le soufre soient faiblement corrélés ($r = 0,33$). Cependant, le fer montre de très forte corrélation avec les ETM, principalement le plomb ($r = 0,98$). Cela pourrait confirmer l'affinité des ETM pour la fraction réductible et plus particulièrement avec les oxydes de fer. L'affinité du fer avec les ETM serait par ordre décroissant : $Pb > Cu > Zn$ ($0,96 > 0,84 > 0,61$).

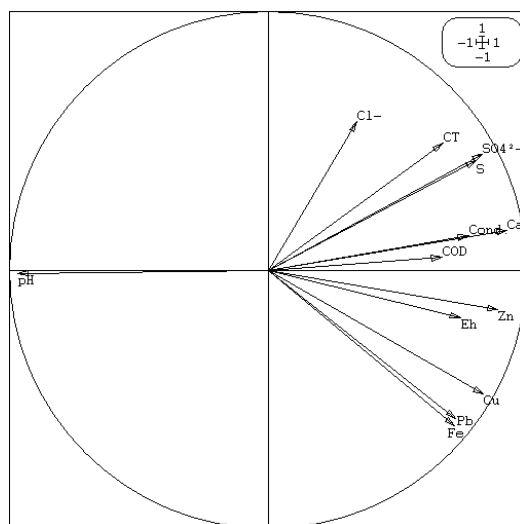


Figure III-25 : Cercle de corrélation du sédiment traité, projection des treize variables sur les axes factoriels 1 – 2

III. Synthèse et conclusions sur l'évaluation de la mobilité potentielle des ETM

Dans ce chapitre, l'objectif principal était d'évaluer la mobilité potentielle des ETM présents dans les sédiments étudiés à l'aide de plusieurs tests de lixiviation tels que les extractions séquentielles, les extractions à l'eau et à l'EDTA, les tests de capacité de neutralisation acido-basique, les tests d'influence au pH, et le test de dissolution sélective. L'association de ces différents tests permet d'établir des liens entre la caractérisation sur solide et le comportement des espèces chimiques constitutives des minéraux présents dans le sédiment traité. Ces tests ont également été mis en œuvre, partiellement, sur la matrice sédimentaire avant qu'elle ne soit traitée (sédiment AR) et sur le sédiment traité « vieilli » (sédiment carbonaté). L'ensemble des résultats permettront de mieux appréhender l'influence des phases constitutives (minérales ou organiques) de la matrice d'étude sur la rétention et/ou la mobilisation des polluants cibles.

Les extractions à l'eau déminéralisée ont permis de déterminer le pH « naturel » du sédiment traité et de quantifier la fraction facilement solubilisable. Au cours de ces tests, la solubilisation des éléments dépend des équilibres entre l'eau et la matrice minérale, mais également du pH. Ces tests ont montré que le sédiment traité avait un pH « naturel » de 12,4 en raison de son traitement à la chaux et au ciment et que la fraction soluble du Cu représente environ 4 % de la masse de Cu. L'étude des sédiments AR et carbonaté au cours de ces tests ont permis d'établir une hypothèse sur la possibilité qu'une fraction du cuivre et du zinc puisse être présente sous forme de carbonates basiques.

Dans le cadre d'une étude d'évaluation des risques de mobilisation des polluants inorganiques, il pourrait être conclu que ces risques sont faibles. Toutefois, des risques de mobilisation à plus ou moins long terme existent, dans des conditions de lixiviation particulières (test à l'EDTA et d'influence au pH), pouvant notamment survenir dans le cadre d'un scénario de gestion de ce type de matériau. Les tests à l'EDTA ont d'ailleurs montré une mobilisation quasi-totale des polluants inorganiques, confirmant des risques de mobilisation à plus ou moins long terme.

Afin d'évaluer chimiquement la capacité potentielle des différents constituants de la matrice à piéger les polluants inorganiques, des extractions séquentielles ont été mises en œuvre. Celles-ci ont souligné la forte affinité du Cu pour la fraction dite « oxydable » du matériau étudié (70 % du TC) et dans une moindre mesure du Pb et du Zn (jusqu'à 30 % du TC). Un

risque de mobilisation pourra donc être envisagé si les conditions oxydo-réductrices du milieu sont amenées à changer, en particulier dans le cas d'actions microbiennes. Les extractions séquentielles ont également montré une présence marquée du plomb dans la fraction résiduelle (environ 70 % du TC) et une distribution plutôt singulière pour le Zn. En effet, il semblerait que le zinc soit présent de manière équitable dans toutes les fractions de la matrice.

Les tests de capacité de neutralisation acido-basique ainsi que les tests de dissolution sélective ont permis de mettre en évidence que le sédiment traité avait de bonnes zones de stabilité, pour des pH fortement alcalin (> 10) et pour des pH neutre ($6 < \text{pH} < 7$). La première zone de bonne stabilité est liée à la présence des produits d'hydratation de la phase cimentaire. Grâce aux dissolutions sélectives, il a été possible d'établir le rôle de ces hydrates dans le contrôle du pH. En effet, il semblerait que le pH soit tout d'abord contrôlé par la dissolution de la portlandite ($\text{pH} \approx 12,2$), puis par celle des CSH ($\text{pH} \approx 11$) et enfin par celle de l'ettringite ($\text{pH} \approx 10,3$). La seconde zone de bonne stabilité est gouvernée par la dissolution des carbonates et de la pyrite. L'analyse de la courbe ANC a également mis en évidence que la matrice d'étude était très instable, ce qui a conduit aux mêmes conclusions que les tests à l'EDTA. Dans ce cas, l'acidification du milieu pourrait entraîner un relargage accru des polluants inorganiques.

Dans le but de mieux appréhender le potentiel de mobilisation des polluants cibles présent dans le sédiment traité et les phénomènes mis en jeu, une simulation du comportement du sédiment traité via les tests d'influence au pH a été mise en œuvre. La majeure partie des résultats, obtenus au cours de ces tests, a été rassemblée dans un tableau de données, dans l'objectif de réaliser une étude statistique par ACP. D'une manière générale, il semble que les trois polluants cibles de cette étude (cuivre, plomb et zinc), soient liés approximativement aux mêmes phases minérales. Ces tests ont effectivement mis en évidence l'influence des carbonates, des sulfures/sulfates et des (oxy)hydroxydes dans la mobilisation de ces polluants inorganiques. L'influence de la MO sur la mobilisation de ces polluants inorganiques n'a pas clairement été mise en évidence. Cependant, en accord avec l'étude bibliographique, il est important de ne pas la négliger.

Au cours des travaux sur le vieillissement accéléré, il a pu être constaté que malgré la forte réactivité de la matrice avec le CO_2 , il pouvait être difficile de la carbonater dans sa totalité. L'évaluation de la quantité de CO_2 absorbé a permis de mettre en évidence que 37,9 % du calcium présent dans la matrice était réactif et donc lié aux phases cimentaires (portlandite,

ettringite, CSH). La carbonatation des produits d'hydratation du ciment a conduit à la formation de carbonate de calcium, à l'augmentation de la capacité de neutralisation acide et à une baisse significative du pH « naturel », conformément aux résultats attendus. L'étude du comportement au pH du COD a permis de mettre en évidence le caractère complexe de la chaux vis-à-vis de la MO. En effet, une partie de la MO est dégradée et/ou fractionnée, quant à l'autre partie, celle-ci est piégée par co-précipitation dans les phases cimentaires (**Renou et al., 2009 b ; Harvey et al., 2010**).

L'analyse de l'ensemble de ces résultats tend à mettre en évidence que le cuivre et le zinc dans le sédiment traité sont liés à la MO, aux carbonates comme des carbonates basiques pour le cuivre, aux (oxy)hydroxydes ainsi qu'aux composés soufrés tels que les sulfates et/ou les sulfures. Concernant le plomb, et en accord avec les travaux de Ma et les extractions séquentielles (**Ma et al., 1997**), une fraction importante de celui-ci semble être piégé dans les phases cimentaires. Cependant, l'absence de mobilité du plomb en milieu extrêmement basique pour le sédiment carbonaté ne permet pas de valider cette hypothèse. En accord avec le test ANC, le plomb peut également être lié à la MO et aux composés soufrés (sulfures et/ou sulfates). La présence de carbonates, de gypse, d'ettringite, de portlandite, de CSH et d'(oxy)hydroxyde de fer a aussi été confirmée au cours de ces tests.

Pour conclure, le couplage d'approches des tests de lixiviation et de l'analyse minéralogique semble être cohérent. Ce couplage a conduit à l'élaboration d'hypothèses sur les phases porteuses des polluants. Ces hypothèses vont permettre de compléter l'assemblage minéralogique réalisé lors de la caractérisation du sédiment traité. Afin de valider la pertinence de cet assemblage minéralogique, une modélisation comportementale a été réalisée à l'aide du logiciel de modélisation géochimique PhreeqC. Cette dernière étape, dans l'étude du comportement du sédiment traité, est présentée dans le dernier chapitre.

Modélisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité

Chapitre IV : Modélisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité

I. Introduction

Dans ce dernier chapitre, la modélisation a été employée comme un outil de conceptualisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité afin d'enrichir la caractérisation physico-chimique. Ainsi, la modélisation va permettre de représenter les émissions potentielles des polluants inorganiques suivis, au travers de l'élaboration d'un assemblage minéralogique « cohérent » et d'un modèle réactionnel en accord avec les conditions opératoires du test ANC. Cette modélisation a été réalisée à l'aide du logiciel géochimique PhreeqC (version 2) développé par l'USGS (United States Geological Survey) (*Parkhurst et Appelo, 1999*).

L'assemblage minéralogique de la matrice d'étude a tout d'abord été réalisé à l'aide de l'étude bibliographique, et des résultats issus de la caractérisation solide et du test de capacité de neutralisation acide. Comme ce test ne représente que des espèces réactives, l'assemblage minéralogique sera uniquement constitué d'espèces minérales réactives. Aucune espèce minérale inerte ne sera donc prise en compte. Ce choix permettra de ne pas « surcharger » le modèle et les calculs géochimiques associés.

Ce dernier chapitre est scindé en trois parties. Dans la première partie, le matériel et la méthodologie employés pour simuler le comportement à la lixiviation de la matrice d'étude sont décrits. Dans la seconde partie, les différents résultats obtenus sont présentés et discutés. Enfin, la troisième partie dresse une synthèse des résultats, ainsi que les conclusions relatives à la modélisation obtenue.

II. Matériels et méthodes

II.1. Présentation du logiciel PhreeqC

PhreeqC est un logiciel qui est conçu pour effectuer une grande variété de calculs géochimiques en système triphasique (liquide, solide, gaz). Les calculs réalisés par le logiciel sont basés sur l'équilibre chimique entre toutes les espèces minérales et tous les éléments chimiques présents dans le système. Seule une présentation succincte de PhreeqC sera faite ici, à partir du manuel d'utilisation (*Parkhurst et Appelo, 1999*).

La simulation numérique sous PhreeqC nécessite de renseigner deux types de fichiers : un fichier d'entrées décrivant au mieux le scénario à simuler et une base de données thermodynamiques sur les constituants solides et liquides intervenant dans la simulation (*Peyronnard, 2008 ; Coussy, 2011*). Dans cet objectif, le scénario à simuler est décrit en renseignant des rubriques (mots-clefs) telles que SOLUTION, EQUILIBRIUM PHASES, etc. Les principales rubriques (ou mots-clefs) utilisées dans cette étude sont référencées et décrites dans le Tableau IV-1 (pour plus d'informations, se référer à la partie « description of data input » du manuel (*Parkhurst et Appelo, 1999*) :

Tableau IV-1 : Description des mots-clefs du logiciel PhreeqC utilisés dans cette étude

RUBRIQUES	DESCRIPTION
SOLUTION	Cette option est utilisée pour décrire la solution aqueuse en définissant sa composition chimique initiale, ainsi que les paramètres intrinsèques tels que la température, le pH, le Eh, etc. Toutes les concentrations entrées sont changées en interne, pour satisfaire les unités de molarité ou de concentration en fonction de la quantité d'eau choisie.
EQUILIBRIUM_PHASES	Cette option est utilisée pour définir les différentes espèces minérales susceptibles de réagir avec la solution aqueuse préalablement définie. Elle permet également de définir leur molarité et, si besoin, d'ajuster leur indice de saturation.
SURFACE_MASTER_SPECIES	Cette option est utilisée pour définir la correspondance entre les sites d'adsorption d'une surface solide adsorbante et les matières adsorbées.

RUBRIQUES	DESCRIPTION
SURFACE	Cette option est utilisée pour définir la quantité et les caractéristiques (densité de sites, concentration) de toute surface présentant des propriétés d'adsorption.
SURFACE_SPECIES	Cette option est utilisée pour définir les réactions d'adsorption (définition du log K) entre les matières adsorbées et les surfaces adsorbantes.
REACTION	Cette option est utilisée pour définir la quantité d'un composé spécifié ajoutée à la solution aqueuse. La quantité ajoutée est paramétrée afin de contrôler le flux du composé spécifié par l'intermédiaire de « steps ».
SELECTED_OUTPUT	Cette option est utilisée pour définir quelles informations de sortie sont souhaitées suite à la simulation, dans le but de les obtenir sous forme d'un fichier de données.

Capacités du logiciel

PhreeqC permet de déterminer la distribution des éléments entre les différentes phases (aqueuse, solide ou gazeuse) à l'aide des calculs de spéciation chimique et d'indice de saturation. Les calculs de distribution sont basés sur les lois d'actions de masse des réactions, ainsi que sur des lois cinétiques si besoin. Plusieurs types de réactions peuvent être pris en compte dans ces calculs, telles que la dissolution/précipitation d'espèces minérales, l'oxydo-réduction en phase aqueuse, les équilibres liquide/gaz entre une phase aqueuse et son ciel gazeux ou encore les réactions de sorption sur les phases solides par complexation de surface ou échange d'ions (**Peyronnard, 2008**).

Pour les calculs de réactions en réacteur fermé (test ANC), PhreeqC satisfait les relations d'équilibre du système pluriphasique et non celui de la phase aqueuse seule. Si PhreeqC est employé comme un outil de prédiction, des cinétiques réactionnelles peuvent également être définies dans le cadre d'un réacteur ouvert (test en colonne) en vue d'une simulation de l'évolution des espèces minérales à long terme.

Limites du logiciel

Le logiciel est limité par les hypothèses simplificatrices formulées lors de son élaboration (**Peyronnard, 2008**). Les principales limites sont que :

- les expressions utilisées dans les solutions aqueuses sont valides seulement pour les milieux à faible force ionique,
- la modélisation des phénomènes de sorption nécessite la détermination d'un nombre de sites d'échange ou de complexation qui ne peuvent être déterminés que par des données expérimentales,
- PhreeqC tente d'identifier les erreurs de saisie, mais il n'est pas capable de détecter certaines impossibilités physiques dans le système chimique qui est modélisé,
- les bases de données existantes sont incomplètes et parfois erronées. Il est fondamental de faire une révision exhaustive de la base de données avant de commencer les simulations de scénarios.

II.2. Modèles utilisés sous PhreeqC

Les modèles chimiques ou géochimiques permettent d'estimer l'évolution d'un système de son état initial vers un état d'équilibre thermodynamique en calculant la répartition des éléments entre leurs différentes formes chimiques potentielles (spéciations). Les calculs sont basés sur des bilans de masse, des lois d'actions de masse (représentatives des équilibres thermodynamiques) et éventuellement des lois d'évolutions (cinétiques de réactions). Dans cette étude, les réactions sont considérées comme instantanées, ce qui signifie que le système évolue directement de l'état initial à l'état d'équilibre. Il s'agira donc d'un modèle géochimique « à l'équilibre ».

Équilibre thermodynamique et lois d'actions de masse

Les modèles « à l'équilibre » considèrent les éléments comme répartis entre leurs différentes espèces (solides, liquides ou gazeuses) de manière à ce que le système soit à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est représenté à l'aide des lois d'actions de masse qui établissent une relation entre les quantités de produits et de réactifs d'une réaction (**Peyronnard, 2008**). Les lois d'actions de masse relient les activités des différentes formes des éléments présents à leur constante d'équilibre K_j de telle sorte qu'à l'équilibre, le produit des activités soit égal à cette constante (**Lions, 2004**). La loi d'action de masse s'écrit selon l'équation (34).

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_{es}} a_i^{-\alpha_{ji}} \quad (34)$$

Avec : a_i : Activité de l'espèce i à l'équilibre thermodynamique ;
 α_{ji} : Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction (positif pour les réactifs et négatif pour les produits) ;
 N_{es} : Nombre d'espèces mises en jeu dans la réaction ;
 K_j : Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction j .

Dans cette étude, seules des espèces minérales pures ont été considérées. Ce qui signifie qu'elles n'interagissent pas entre elles, de ce fait leur activité vaut 1. Si la présence de solutions solides¹⁸ avait été considérée, dans ce cas l'activité des composés formés serait définie par leur fraction molaire. Il convient de remarquer que les lois d'équilibres chimiques s'expriment par l'activité des espèces considérées. Dans le cas des solutions aqueuses, l'activité thermodynamique des espèces dissoutes peut être reliée à leur concentration via un coefficient d'activité (35) :

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (35)$$

Avec : a_i : Activité de l'espèce i ;
 γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i ;
 C_i : Concentration molaire de l'espèce i dans la solution aqueuse.

Le coefficient d'activité dépend fortement de la force ionique. Il varie de 0 à 1. Différents modèles d'activité existent. Les plus courants sont les modèles de Debye-Hückel, ou encore le modèle de Davis (*Lions, 2004 ; Peyronnard, 2008 ; Coussy, 2011*).

Adsorption de surface

L'adsorption de surface est un phénomène de sorption mettant en jeu des interactions chimiques et électrostatiques entre les ions et les surfaces chargées des espèces minérales ou encore de la matière organique. Différentes espèces minérales présentes dans les sédiments telles que les hydroxydes de fer ou dans les ciments hydratés telles que les CSH, sont susceptibles d'adsorber des métaux comme le cuivre, le plomb ou le zinc (*Imyim, 2000 ; Moudilou, 2000 ; Brault, 2001 ; Bénard, 2003*), du fait de leur charge surfacique et de leur importante surface d'échange. La matière organique joue également un rôle non négligeable

¹⁸ Mélange de corps purs formant un solide homogène.

dans la distribution des éléments métalliques (*Alloway, 1990 ; Ashley, 1996 ; Baize, 1997 ; Town et Filella, 2002 ; Navarro et al., 2008*).

Indice de saturation

L'indice de saturation est une comparaison directe entre le produit de solubilité d'une espèce (constante d'équilibre de la réaction K_i) et le produit d'activité ionique (IAP) défini selon l'équation (36) (*Parkhurst et Appelo, 1999 ; Zhu et Anderson, 2002*).

$$IAP = \prod_{i=1}^{N_{es}} a_i^{-\alpha_{ji}} \quad (36)$$

Avec : a_i : Activité réelle de l'espèce i ;
 α_{ji} : Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction (positif pour les réactifs et négatif pour les produits) ;
 N_{es} : Nombre d'espèces mises en jeu dans la réaction ;

L'indice de saturation (SI) est alors défini par l'équation (38) :

$$SI = \log(IAP) - \log(K_i) \quad (37)$$

Pour une réaction de type $A + B \leftrightarrow C$, le système est à l'équilibre thermodynamique si les activités des différentes espèces correspondent aux activités d'équilibre (cf. Tableau IV-2). Dans ce cas, les produits d'activité ionique et de solubilité sont égaux, et l'indice de saturation est nul. Lorsque la réaction a lieu dans le sens « direct » ($A + B \rightarrow C$), le produit d'activité ionique est inférieur au produit de solubilité et l'indice de saturation est négatif ($SI < 0$). À l'inverse, si la réaction a lieu dans le sens « indirect » ($C \rightarrow A + B$), le produit d'activité ionique sera supérieur au produit de solubilité et l'indice de saturation sera positif ($SI > 0$).

Tableau IV-2 : Relation entre la constante d'équilibre (K_i), le produit d'activité ionique (IAP) et l'indice de saturation (SI) (Zhu et Anderson, 2002) lorsque la réaction est écrite dans le sens de la dissolution

IAP, K_i	SI	Résultat
$IAP < K_i$	Négatif	Dissolution du minéral
$IAP > K_i$	Positif	Précipitation du minéral
$IAP = K_i$	Nul	Minéral à l'équilibre

Conservation de la matière - Bilan de masse

Le principe de conservation de la masse constitue la base de la modélisation de la spéciation chimique. Dans l'absolu, ce principe indique que dans un système fermé, la quantité totale d'un élément chimique est invariante et égale à la somme de toutes les espèces minérales le contenant (Lions, 2004). Néanmoins, du fait des lacunes analytiques (tous les éléments ne peuvent être analysés), les codes de calcul offrent généralement la possibilité d'utiliser certains éléments pour satisfaire le bilan de masse du système.

II.3. Méthodologie suivie pour la modélisation

Dans cette étude, la modélisation géochimique a été employée comme un outil d'aide à l'identification des phases minérales réactives. Cette approche consiste à simuler les réactions intervenant lors du test de capacité de neutralisation acide de la matrice d'étude. Une comparaison des résultats issus de la simulation avec les résultats expérimentaux permet d'élaborer un assemblage minéral caractéristique de la matrice d'étude. La méthodologie suivie pour la modélisation est celle préconisée par Peyronnard (Peyronnard et al., 2009 b). Elle se décompose en cinq étapes (Peyronnard et al., 2009 b ; Coussy, 2011) :

1) Recensement des espèces minérales susceptibles d'être présentes ou de précipiter. Cette étape fait appel à toutes les informations disponibles, et ce, quelle que soit l'origine de l'information. On distingue :

- les connaissances géophysicochimiques de matrices similaires à la matrice d'étude (étude bibliographique, travaux antérieurs),
- les résultats issus de l'étude minéralogique de la matrice solide par des méthodes dites « directes » telles que le MEB, la DRX, l'ATG-ATD,
- l'identification des espèces minérales potentiellement à l'équilibre avec la solution lixiviante par les calculs d'indice de saturation. L'indice de saturation d'une espèce

minérale représente l'écart entre la concentration mesurée et la concentration à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, lorsque l'indice de saturation tend vers 0, cela signifie que l'espèce minérale s'approche de l'équilibre thermodynamique avec la solution lixiviante. De façon générale, il peut être considéré que les phases ayant un indice de saturation compris entre -1 et 1 (*Peyronnard, 2008*) ou compris entre -2 et 2 (*van der Sloot et al., 2005*) sont potentiellement présentes dans le solide. Toutefois, au cours du processus d'identification des espèces minérales potentiellement présentes dans la matrice d'étude, les indices de saturations ont été bornées de -3 à 3, afin de ne discriminer aucunes espèces minérales.

2) Compilation d'une banque de données par simulation numérique. Cette compilation est obtenue suite à une succession de simulation de l'attaque acide sur un ou plusieurs assemblages minéraux établis lors de la première étape. Cette deuxième étape permet de simuler le comportement des matrices cimentaires en considérant un ou plusieurs produits d'hydratation du ciment.

3) Identification et quantification des phases minérales. Cette étape est réalisée en utilisant la comparaison entre l'évolution des concentrations de différents éléments dans la solution lixiviante et/ou l'évolution du pH expérimental et théorique (issus de l'étape 2) lors de l'attaque acide.

4) Simulation du comportement de l'assemblage minéralogique retenu à l'étape 3 et comparaison avec les résultats expérimentaux via les courbes de titration (pH en fonction de la quantité de protons ajoutés) et les courbes de solubilisation (concentrations des différents éléments en fonction du pH). Si besoin, les étapes 3 et 4 seront réitérées jusqu'à l'obtention d'une comparaison simulation-expérience satisfaisante.

5) Validation de l'assemblage minéralogique par simulation d'un essai de lixiviation différent de celui utilisé pour son identification (*Coussy, 2011*). Cependant, lorsque le modèle est utilisé comme un outil de caractérisation minéralogique et non comme un outil de prédiction, la validation du modèle n'est pas nécessaire (*Peyronnard et al., 2009 c*). Dans cette étude, cette étape n'a donc pas été prise en compte.

À cette méthode ont été ajoutées plusieurs hypothèses :

- l'équilibre thermodynamique entre la phase solide (ensemble des espèces minérales) et la phase liquide est atteint,
- le milieu réactionnel est considéré comme totalement saturé, de ce fait aucune phase gazeuse n'a été prise en compte,
- le ratio L/S de 10 mg/L utilisé lors des essais expérimentaux tend à être satisfait. Pour cela, le volume de la phase aqueuse est prédéfini à 1 L, et la masse totale de l'assemblage minéralogique reste inférieure à 100 g : le modèle ne prétend pas représenter l'ensemble de la matrice solide.

II.4. Bases de données utilisées avec PhreeqC

Le logiciel PhreeqC a été utilisé, en raison de sa facilité d'utilisation, d'exécution et de sa compatibilité avec de nombreuses bases de données thermodynamiques existantes. Les bases de données contiennent tous les renseignements utiles aux calculs. En effet, les caractéristiques chimiques et thermodynamiques (constantes d'équilibres, chaleurs de réactions, etc.) des composés solides, liquides ou gazeux, ainsi que leurs réactions y sont recensés (**Coussy, 2011**). Cependant, les bases de données ne sont pas semblables car les caractéristiques chimiques et thermodynamiques des espèces minérales peuvent différer d'une base à une autre. C'est pourquoi, il est obligatoire avant toute mise en œuvre d'une modélisation géochimique de choisir une base de données ayant déjà été utilisée dans le domaine d'étude et de l'adapter en la modifiant et en la complétant. Dans cette étude, la base de données Thermoddem (**Blanc et al., 2007**) a été utilisée, car elle contient des données spécifiques aux hydrates cimentaires usuels tels que la portlandite, l'ettringite, et les CSH. Toutefois, dans le but de parfaire cette base de données, certains ajouts ou modifications ont été réalisés, à partir d'autres bases de données telles que la base EQ3/6 autrement appelée LLNL (pour Lawrence Livermore National Laboratory) (**Wolery, 1992**) ou de données issues de la littérature.

III. Résultats

Les différents paramètres d'entrée du modèle, à savoir les espèces minérales et leurs constantes de solubilité, ainsi que le modèle d'adsorption utilisé pour la représentation de l'adsorption du cuivre, du plomb et du zinc sur la matière adsorbante sont tout d'abord présentés. Les résultats obtenus pour la matrice d'étude en termes d'assemblage minéral et de relargage des éléments majeurs et polluants cibles sont ensuite présentés.

III.1. Paramètres d'entrée du modèle

III.1.1. Espèces minérales utilisées dans le modèle

L'identification de l'assemblage minéral consiste en la détermination de la nature et de la teneur des espèces minérales susceptibles de réagir au cours du test de capacité de neutralisation acide (*Peyronnard et al., 2009 c*). Dans ce travail, seules des réactions de type précipitation/dissolution sont prises en compte. Toutes les espèces minérales endogènes ainsi que les produits d'hydratation du ciment ont été considérés comme des phases pures (Equilibrium_phases). Selon la méthode suivie, des hypothèses concernant la présence et la proportion des différentes espèces minérales potentiellement présentes dans la matrice solide ont été posées.

Dans le Tableau IV-3, les différentes espèces minérales endogènes et formées lors du traitement de stabilisation/solidification, utilisées pour construire les assemblages minéralogiques, sont listées. Chaque espèce minérale est accompagnée de la réaction de dissolution prise en compte dans la base de données, et de la constante de dissolution relative à cette réaction.

Tableau IV-3 : Réaction et constante de dissolution/précipitation des différentes espèces minérales utilisées pour la modélisation du sédiment traité ; K_s : constante de solubilité

Nom	Réaction de dissolution	Log K_s
<i>Carbonates</i>		
Aragonite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	2,014
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1,847
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$	3,534

Nom	Réaction de dissolution	Log K _s
Évaporites		
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 4,607
Silicates		
Clinochlore_14A	$\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 16 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + 5 \text{Mg}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	69,189
Microcline,max	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	0,521
Produits d'hydratation du ciment		
Al-tricarbonat	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} = 6 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3 \text{CO}_3^{2-} + 4 \text{OH}^- + 26 \text{H}_2\text{O}$	- 41,3 ¹⁹
C4FH13	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O} + 12 \text{H}^+ = 0,5 \text{O}_2 + 4 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+} + 19 \text{H}_2\text{O}$	76,775
CSH_0,8	$\text{Ca}_{0,8}\text{SiO}_{2,8} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O} + 1,6\text{H}^+ + 0,9\text{H}_2\text{O} = 0,8\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	11,060
CSH_1,1	$\text{Ca}_{1,1}\text{SiO}_{3,1} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O} + 2,2\text{H}^+ + 0,3\text{H}_2\text{O} = 1,1\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	17,210
CSH_1,4	$\text{Ca}_{1,4}\text{SiO}_{3,4} \cdot 0,9\text{H}_2\text{O} + 2,8\text{H}^+ = 1,4\text{Ca}^{2+} + 0,3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	23,740
CSH_1,8	$\text{Ca}_{1,8}\text{SiO}_{3,8} \cdot 1,3\text{H}_2\text{O} + 3,6\text{H}^+ = 1,8\text{Ca}^{2+} + 1,1\text{H}_2\text{O} + \text{H}_4\text{SiO}_4$	32,740
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 6\text{Ca}^{2+} + 38\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4^{2-}$	62,5362
Monocarbo-aluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 13 \text{H}^+ = 2 \text{Al}^{3+} + \text{HCO}_3^- + 4 \text{Ca}^{2+} + 17 \text{H}_2\text{O}$	80,420
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	22,820
Espèces minérales du fer		
Hydroxyde ferrique	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{H}^+ = 0,25 \text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + 2,5 \text{H}_2\text{O}$	- 4,424
Pyrite	$\text{FeS}_2 + 3,5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{SO}_4^{2-}$	217,248
Espèces minérales porteuses de cuivre		
Atacamite	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2 = 4 \text{Cu}^{2+} + 6 \text{OH}^- + 2 \text{Cl}^-$	- 69,4
Malachite	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 3 \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	5,909
Espèces minérales porteuses de plomb		
Hinsdalite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 + 8 \text{H}^+ = 3 \text{Al}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	6,684
Hydroxyde de plomb	$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	8,15
Espèce minérale porteuse de zinc		
Hydroxyde de zinc	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{epsilon}) + 2 \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	11,6625 ²⁰

¹⁹ Peyronnard, 2008

²⁰ Database LLNL (Wolery, 1992)

Remarques

Il existe une multitude de CSH dont le rapport Ca/Si peut varier de 0,66 à 2,0 (**Brault, 2001**). Afin de représenter au mieux la famille des CSH et de ne pas trop « surcharger » le modèle, une sélection de quatre CSH a été retenue. Étant donné que la base de données Thermoddem fournit des constantes de dissolution relatives à la dissolution de quatre CSH, ce sont ces CSH 0,8 ; 1,1 ; 1,4 et 1,8 qui ont été représentés dans l'assemblage minéralogique.

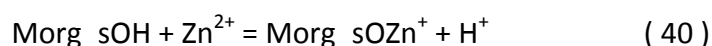
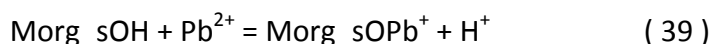
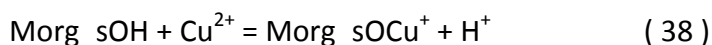
Au cours de l'étude bibliographique, il a pu être constaté que le contexte chimique particulier de la matrice pouvait avoir une influence sur la nature des phases porteuses des polluants inorganiques. Cette étude a par ailleurs mis en évidence que les polluants cibles étaient généralement liés à la matière organique, aux sulfures/sulfates, aux (oxy)hydroxydes et aux carbonates (cf. Tableau I-3, Tableau I-4 et Tableau I-5). Toutefois, il a également été démontré qu'en présence d'une solution basique induite par l'hydratation du ciment, le cuivre, le plomb et le zinc pouvaient se substituer au calcium dans les CSH, les CAH et l'ettringite (**Bishop, 1988 ; Deschamps et al., 2006**) ou encore être fixés à la surface des CSH en réagissant avec les groupements silanols des CSH (**Brault, 2001**). Malgré la multitude de phases porteuses de polluants potentiellement présentes dans le sédiment traité, il s'est avéré que la majorité d'entre elles était considérée comme totalement dissoute à l'équilibre thermodynamique par PhreeqC, sur toute la gamme de pH. Pour ces raisons, et du fait que les matrices cimentaires chaulées favorisent la précipitation d'hydroxydes métalliques (**Deschamps et al., 2006 ; Deschamps, 2009**), les espèces minérales porteuses des polluants cibles ont été introduites uniquement sous forme d'hydroxydes.

III.1.2. Adsorption du cuivre, du plomb, et du zinc

Afin d'améliorer la représentation simulée du test ANC, un modèle d'adsorption du cuivre, du plomb et du zinc sur une surface adsorbante a été ajouté au modèle de précipitation/dissolution des espèces constituant l'assemblage minéral. Car si le logiciel tient compte de l'adsorption potentielle de ces polluants à la surface des (oxy)hydroxydes de fer (**Parkhurst et Appelo, 1999**), il n'en est pas de même pour l'adsorption sur la matière organique et les CSH.

C'est pourquoi, une substance adsorbante a été définie et introduite dans le modèle. Dans ce cas d'étude, cette substance pourrait être représentative de la matière organique, ou encore des CSH. En effet, plusieurs études ont montré ou évoqué le fait que les phénomènes

d'adsorption peuvent être à l'origine de la rétention des métaux (**Bishop, 1988 ; Alloway, 1990 ; Ashley, 1996 ; Baize, 1997 ; Brault, 2001 ; Town et Filella, 2002 ; Bénard, 2003 ; Navarro et al., 2008**). Pour éviter de multiplier le nombre de paramètres du modèle, une seule substance adsorbante appelée Morg_s a été définie. Les réactions d'adsorption du cuivre, du plomb et du zinc avec la substance adsorbante ont été définies dans le modèle selon les équations (38), (39) et (40).



À ces réactions sont attachés plusieurs paramètres concernant la substance Morg_s tels que sa surface spécifique, le nombre de sites disponibles et sa teneur ainsi que les constantes d'équilibres propres à chacun des polluants inorganiques. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau IV-4 :

Tableau IV-4 : Définition et réactivité de la substance adsorbante

Paramètres définissant la substance adsorbante Morg_s	
Surface spécifique	150 m ² .g ⁻¹
Nombre de sites	0,03 moles
Masse	0,003 grammes
Constantes d'équilibre entre les polluants inorganiques et la substance adsorbante Morg_s	
K _{Cu}	4,2 kJ.mol ⁻¹
K _{Pb}	4,8 kJ.mol ⁻¹
K _{Zn}	3,5 kJ.mol ⁻¹

La valeur de la constante d'équilibre d'adsorption du cuivre (K_{Cu}) est issue de la littérature (**Manceau et Matynia, 2010**) (Annexe VI). Elle correspond à une valeur intermédiaire pour différents cas d'adsorption du cuivre sur des molécules organiques. Les paramètres propres à la substance Morg_s (surface spécifique, nombre de sites et masse) ont été définis selon une méthode de modélisation inverse, en minimisant les écarts entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés des concentrations du cuivre dans les lixiviats.

Après avoir défini la constante d'équilibre d'adsorption du cuivre et les paramètres de la substance Morg_s, les valeurs des constantes d'équilibres d'adsorption du plomb (K_{Pb}) et du zinc (K_{Zn}) ont été définies, toujours selon la méthode de modélisation inverse.

III.2. Identification de l'assemblage minéral – Modélisation du test ANC

III.2.1. Assemblage minéral

Dans le Tableau IV-5, l'assemblage minéral identifié pour le sédiment traité est présenté. Dans cet assemblage, sont représentées des espèces minérales endogènes et des espèces minérales liées aux procédés de stabilisation/solidification par ajout de ciment et de chaux. Certaines phases sont introduites dans le modèle avec une quantité égale à 0. Ce choix permet d'indiquer à PhreeqC, lors des calculs géochimiques, que ces espèces minérales ont la possibilité de précipiter au cours de la simulation du test ANC, même si elles ne sont pas présentes initialement.

Tableau IV-5 : Assemblage minéralogique du sédiment traité

Nom	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Nombre de mole (mol)	Masse (g)
Carbonates				
Aragonite	CaCO ₃	100,09	0,02	2,00
Calcite	CaCO ₃	100,09	0,107	10,71
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	184,40	0,015	2,77
Évaporites				
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	172,17	0,01	1,72
Silicates				
Clinochlore_14A	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	555,80	0,001	0,56
Microcline,max	KAlSi ₃ O ₈	278,33	0,004	1,11
Produits d'hydratation du ciment				
Al-tricarbonate	Ca ₆ Al ₂ (CO ₃) ₃ (OH) ₁₂	1146,93	0,001	1,15
C4FH13	Ca ₄ Fe ₂ O ₇ .13H ₂ O	618,19	0	0
CSH_0,8	(CaO)0,8SiO ₂ :0,3H ₂ O	110,36	0	0
CSH_1,1	(CaO)1,1SiO ₂ :0,6H ₂ O	132,59	0	0
CSH_1,4	(CaO)1,4SiO ₂ :0,9H ₂ O	155,63	0	0
CSH_1,8	(CaO)1,8SiO ₂ :1,3H ₂ O	184,46	0,024	4,43
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	1255,11	0,0016	2,01
Monocarbo-aluminate	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ CaCO ₃	568,44	0,01	5,68
Portlandite	Ca(OH) ₂	74,09	0,14	10,37
Autres espèces minérales				
Hydroxyde de fer	Fe(OH) ₃	106,87	0	0
Pyrite	FeS ₂	119,98	0,0086	1,03

Nom	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Nombre de mole (mol)	Masse (g)
Espèces minérales porteuse de cuivre				
Atacamite	$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$	213,57	0,000175	0,04
Malachite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$	221,11	0,00035	0,08
Espèces minérales porteuses de plomb				
Hinsdalite	$\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	581,22	0,00012	0,07
Hydroxyde de plomb	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	225,20	0	0
Espèce minérale porteuses de zinc				
Hydroxyde de zinc	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	99,40	0,001	0,10
			Masse totale	43,8

Pour satisfaire le ratio L/S de 10 ml/g du test ANC, il conviendrait d'avoir une masse solide en contact avec la phase liquide égale à 100 g car le volume de la solution en contact avec la matrice solide est de 1 L. Or, l'assemblage minéral identifié présente une masse totale de 43,8 g, soit au mieux 43 % de la matrice solide réelle.

L'absence des espèces minérales considérées comme inertes telles que le quartz qui représente à lui seul environ 20 % de la matrice solide (en accord avec les analyses semi-quantitatives effectuées par DRX) ainsi que des espèces minérales non identifiées (en lien avec le fait que tous les éléments n'ont pas été suivis au cours des tests ANC) permet de considérer que ce modèle est acceptable.

III.2.2. Modélisation de la courbe de neutralisation acide du sédiment traité

À partir de l'assemblage minéral identifié, le test ANC a été simulé sous PhreeqC. Le programme utilisé pour cette modélisation est donné en Annexe VII. Sous PhreeqC, et en accord avec le test ANC, de l'acide nitrique a été ajouté pour abaisser le pH. Les résultats recueillis représentent l'évolution des concentrations de différents éléments chimiques dans les solutions lixiviantes, ainsi que l'évolution au cours de la réaction des différentes espèces minérales constituant la matrice solide en équilibre avec la solution.

La Figure IV-1 représente l'évolution du pH expérimental et du pH simulé du sédiment traité lors du test ANC. Le résultat issu de la modélisation montre une bonne représentation de l'évolution du pH par le modèle. En effet, les différents plateaux représentatifs de la dissolution successive des phases cimentaires ($\text{pH} > 9$) (*Glass et Buenfeld, 1999 ; Fried,*

2006), puis de la calcite ($\text{pH} \approx 6$) sont convenablement représentés. Toutefois, l'instabilité du pH à environ $0,35 \text{ mol H}^+/\text{L}$ ajouté est moins bien représentée. L'épaule observée sur la courbe simulée est caractéristique de la réactivité d'une ou plusieurs espèces minérales présentes dans l'assemblage. L'analyse des courbes de dissolution/précipitation de l'ensemble des espèces minérales introduites dans le modèle a clairement démontré que l'épaule était induit par l'ettringite et dans une moindre mesure par les CHS_0.8. Cependant, l'étude du comportement au pH de l'ettringite et des CSH au cours de simulations complémentaires a mis en évidence que l'assemblage minéral était incomplet. En effet, la précipitation d'une espèce minérale constituée de calcium et de silicium pour des valeurs de pH inférieures à 10 permettrait d'obtenir une meilleure réponse simulée du pH et du calcium (cf. Figure IV-2). Le bilan de ces simulations semble être cohérent avec les résultats issus de la dissolution sélective (mise en évidence de la précipitation d'une espèce minérale non identifiée à pH 9,8). Bien que les indices de saturation aient été étudiés, cela n'a pas permis d'identifier l'espèce minérale absente de l'assemblage. L'analyse de la courbe simulée du pH met en évidence les limites des techniques d'analyses du solide ainsi que les limites du logiciel liées aux bases de données incomplètes.

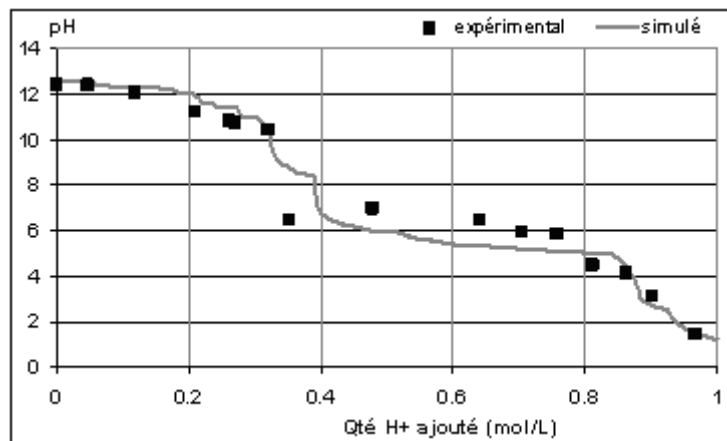


Figure IV-1 : Évolution du pH expérimental (■) et simulé (-) lors du test ANC en fonction de la quantité de protons ajoutés

III.2.3. Mobilisation des éléments majeurs

De la Figure IV-2 à la Figure IV-4, sont représentées les concentrations mesurées et simulées à différents pH de trois éléments majeurs analysés au cours du test ANC (calcium, soufre et fer).

Calcium

Le calcium est introduit dans le modèle par l'intermédiaire de plusieurs espèces minérales (carbonates de calcium, gypse, CSH, portlandite et ettringite). Les simulations mettent en évidence que la solubilisation du calcium en milieu extrêmement basique est contrôlée par la dissolution et la précipitation des produits d'hydratation du ciment (CSH, portlandite et ettringite). Le fort relargage de calcium à pH 6 est induit principalement par la dissolution des carbonates de calcium. L'assemblage minéral identifié, permet de réaliser une simulation convenable de la mobilisation du calcium.

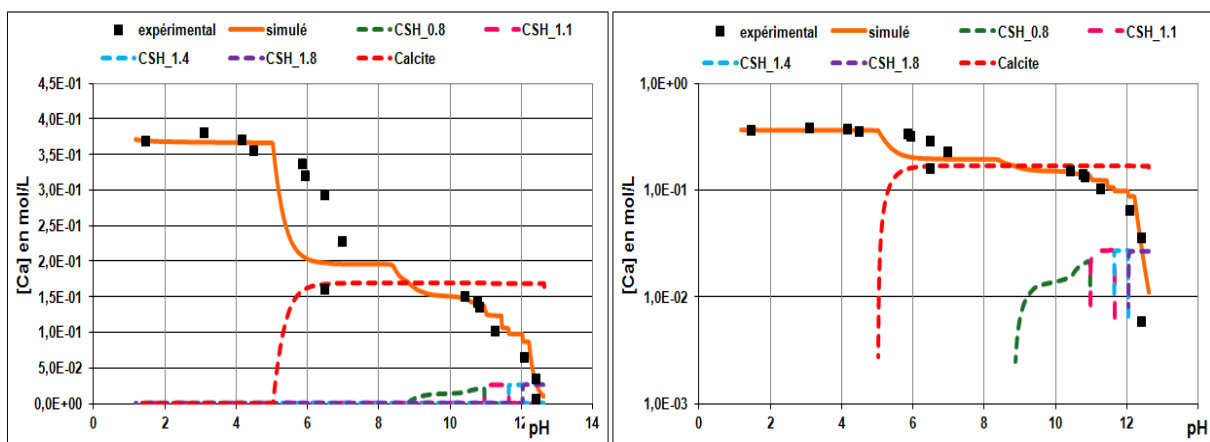


Figure IV-2 : Évolution de la mobilisation du calcium expérimentale (■) et simulée (-) et de la dissolution chimique de la calcite (CaCO_3) et des CSH en fonction du pH lors du test ANC

Soufre

Le soufre est introduit dans le modèle sous forme d'ettringite, de gypse et de pyrite. L'augmentation de la solubilisation du soufre en milieu basique ($\text{pH} > 10$) est contrôlée par la dissolution de l'ettringite. La précipitation du gypse induit un contrôle sur la mobilisation du soufre pour des valeurs de pH inférieures à 10. Même si la teneur en soufre dans le modèle est sous-estimée par rapport aux résultats expérimentaux, la tendance observée pour les résultats simulés est cohérente avec celle des résultats expérimentaux.

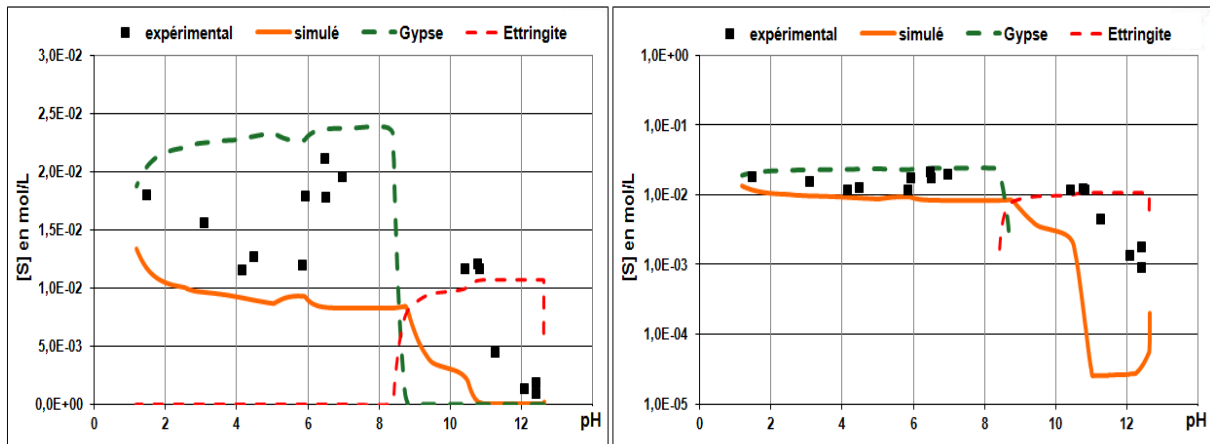


Figure IV-3 : Évolution de la mobilisation du soufre expérimentale (■) et simulée (-) et de la dissolution chimique du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) en fonction du pH lors du test ANC

Fer

Le fer est introduit dans le modèle sous forme de pyrite en accord avec les observations faites en DRX et au MEB. Rapidement dissous, le fer précipite sous forme d'hydroxyde ferrique dans le domaine de pH compris entre 10 et 4. Les résultats expérimentaux mettent en évidence que le fer se solubilise pour des valeurs de pH inférieures à 6 tandis que les résultats simulés montrent une solubilisation du fer pour des valeurs de pH inférieures à 4. En accord avec des travaux antérieurs réalisés au laboratoire dans le cadre du programme de recherche SEDiGEST et ceux de Kadioğlu, la mobilisation du fer à pH 6 serait principalement liée à la dissolution de la pyrite (*Kadioğlu et al., 1995*). L'hypothèse que l'équilibre thermodynamique soit atteint entraîne des biais sur les résultats simulés ne permettant pas d'avoir une représentation « réelle » du comportement de la matrice lors du test ANC. De ce fait, il se peut que le comportement simulé de la pyrite ne soit pas cohérent, ce qui induirait des erreurs sur le comportement du fer en fonction du pH.

Si nous parvenions à imposer au modèle d'entraîner la dissolution de la pyrite à pH 6, la concentration maximale en fer serait certainement atteinte à pH 5. Pour y remédier, il serait probablement judicieux de permettre au modèle de complexer les (oxy)hydroxydes de fer avec les substances humiques (*Fytianos et Lourantou, 2004*) par l'ajout d'un phénomène d'adsorption entre le fer et une matière adsorbante comme pour le cuivre, le plomb et le zinc.

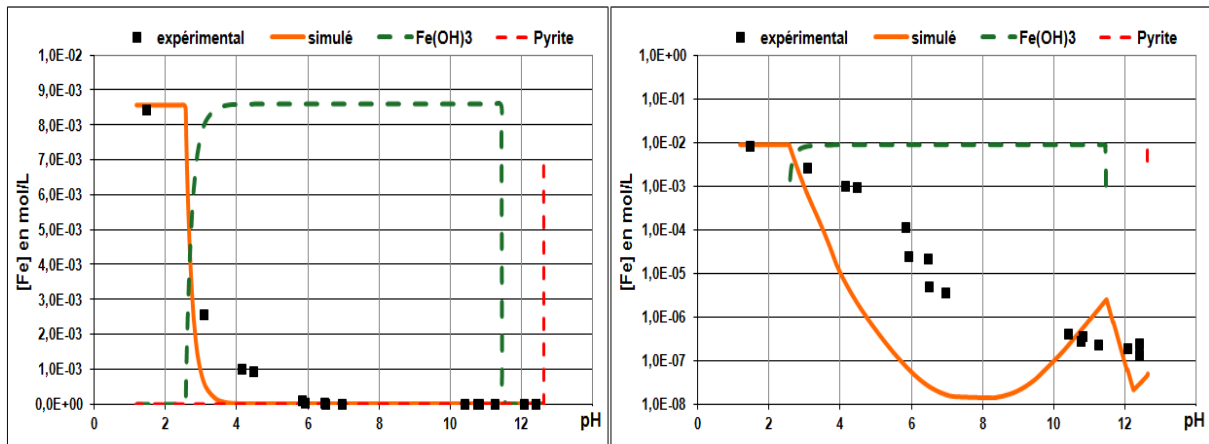


Figure IV-4 : Évolution de la mobilisation du fer expérimentale (■) et simulée (-) et de la dissolution chimique de l'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et de la pyrite (FeS_2) en fonction du pH lors du test ANC

III.2.4. Mobilisation des éléments polluants

De la Figure IV-5 à la Figure IV-6, sont représentées les concentrations expérimentales et simulées des éléments polluants cibles dans la phase liquide, à savoir le cuivre, le plomb et le zinc. Afin de mieux appréhender l'impact de l'adsorption de ces polluants sur une matière adsorbante (M_{org}), qui peut être la matière organique, les hydroxydes et/ou les CSH, les résultats des calculs obtenus sans adsorption (A) et avec adsorption (B) sont présentés.

Cuivre

Le cuivre est introduit dans le modèle sous forme d'atacamite ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) (**Barton et Bethke, 1960 ; Bianchi et Longhi, 1973 ; Baize, 1997**) et de malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$) (**Alloway, 1990 ; Plassard et al., 2000 ; Bishop et al., 2005**). L'atacamite est à l'équilibre thermodynamique entre pH 12 et 7. La « brusque » dissolution de l'atacamite et de la calcite entraîne la précipitation de la malachite. La solubilisation du cuivre entre pH 7 et 5 est induite par la dissolution progressive de malachite. Sans ajout de l'adsorption du cuivre sur la substance M_{org_s} , la concentration maximale en cuivre est atteinte à pH 5. L'introduction du phénomène d'adsorption du cuivre sur la substance M_{org_s} permet d'obtenir une bonne représentation du comportement du cuivre en milieu acide. Cependant, il peut être observé que le modèle tend à mobiliser la totalité du cuivre en milieu extrêmement basique que l'adsorption soit présente ou non d'ailleurs. D'après les calculs géochimiques de PhreeqC, le cuivre se solubilise sous la forme de cuivre (I) libre ou alors complexé à des ions chlorures ou à des ions hydroxydes. Du fait, du caractère amphotère du cuivre, des points expérimentaux

en milieu extrêmement basique (pH > 12,4) auraient peut-être montré la même tendance, ce qui corroborerait les résultats simulés.

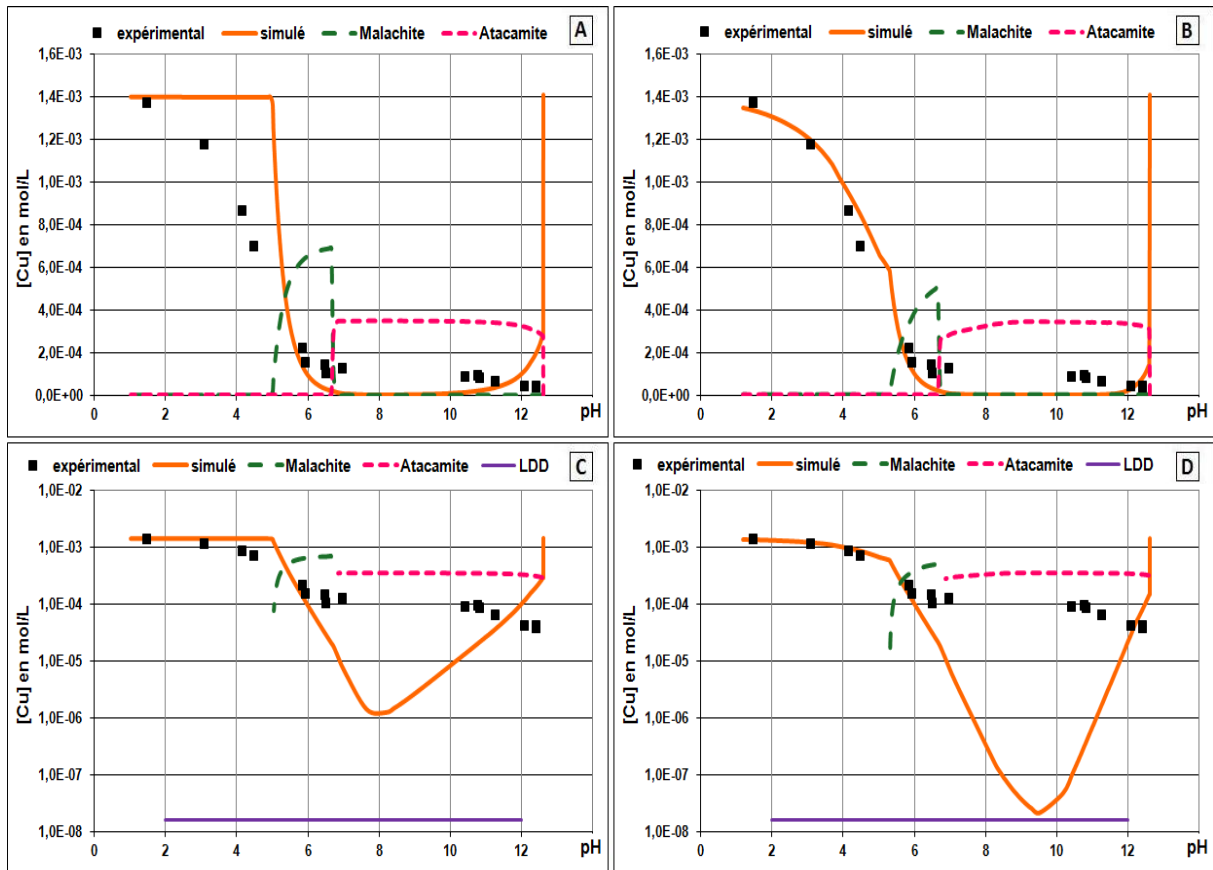


Figure IV-5 : Évolution de la mobilisation du cuivre expérimentale (■) et simulés (-) et de la dissolution chimique de l'atacamite ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$) et de la malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$) en fonction du pH lors du test ANC – sans adsorption (A et C) et avec adsorption (B et D) – LDD : Limite de détection

Zinc

Même si les extractions séquentielles ont mis en évidence que le zinc était potentiellement présent dans les fractions acido-soluble et réductible, des espèces minérales de type smithsonite (ZnCO_3) (Lions, 2004) ou sphalérite (ZnS) (Baize, 1997), sont considérées comme totalement dissoutes à l'équilibre thermodynamique par PhreeqC, sur toute la gamme de pH. C'est pourquoi, le zinc a été introduit uniquement sous forme d'hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) (Hlaváčková, 2005). Sans ajout d'un phénomène d'adsorption sur la substance Morg_s, le zinc serait totalement solubilisé à pH 7. L'introduction du phénomène

d'adsorption du zinc sur la substance Morg_s (**Ashley, 1996**) permet d'obtenir une bonne représentation du comportement du zinc sur toute la gamme de pH.

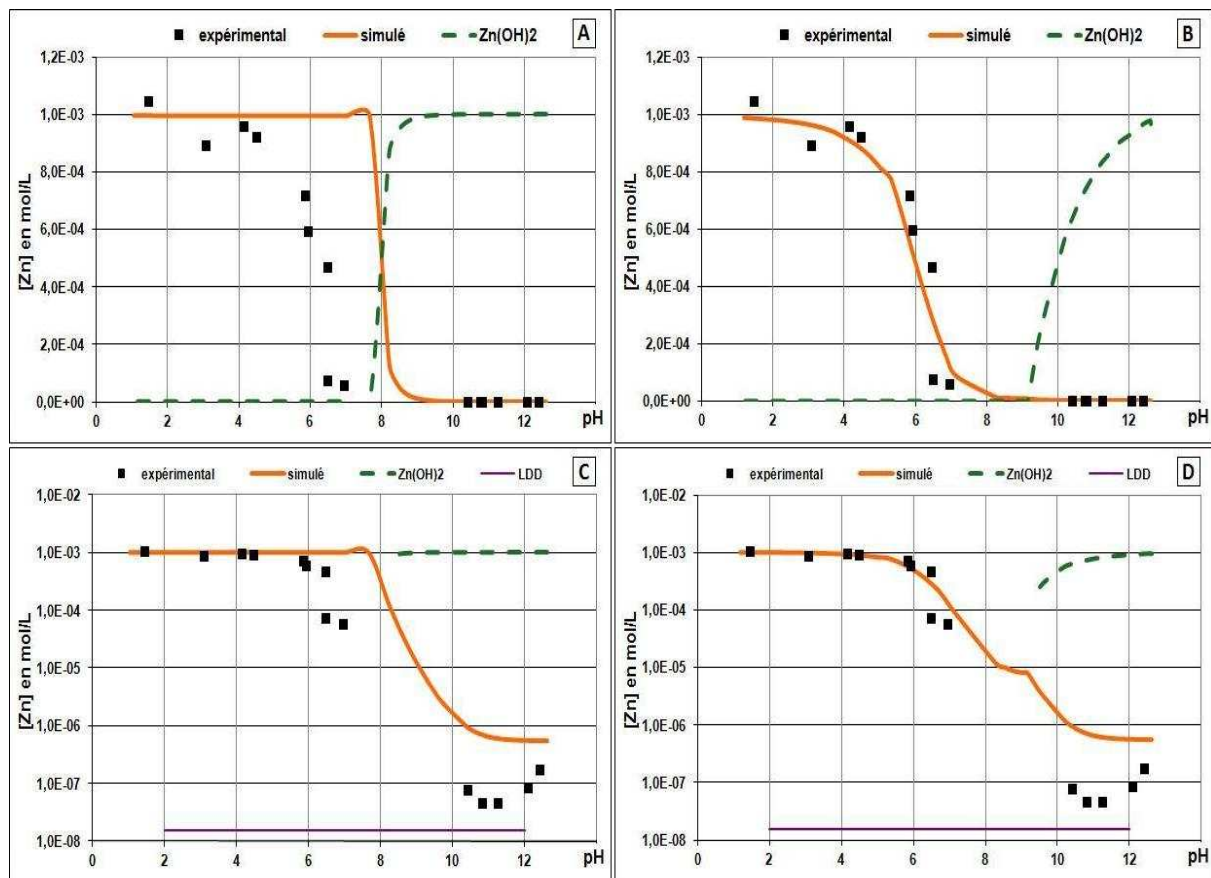


Figure IV-6 : Évolution de la mobilisation du zinc expérimentale (■) et simulée (-) et de la dissolution chimique de l'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) en fonction du pH lors du test ANC – sans adsorption (A et C) et avec adsorption (B et D) – LDD : Limite de détection

Plomb

L'étude des indices de saturation des différentes espèces minérales présentes dans la base de données a permis de mettre en évidence que l'hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$) (**Cartledge et al., 1990 ; De Windt et Badreddine, 2007**) était en équilibre thermodynamique pour des pH compris entre 12 et 8 et que l'hinsdalite ($PbAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$) pouvait être à l'équilibre thermodynamique pour des pH compris entre 8 et 5. L'absence de phosphore au sein de l'assemblage minéralogique ne permettait pas la précipitation de l'hinsdalite. Pour y remédier, le plomb a été introduit directement dans le modèle sous la forme d'hinsdalite, tout en lui laissant la possibilité de précipiter sous la forme d'hydroxyde de plomb. De fait, le calcul montre que le plomb est précipité sous forme d'hydroxyde pour un pH compris entre 12 et 8,5, puis sous forme d'hinsdalite pour un pH compris entre 8,5 et 4. Sans prendre en

compte le phénomène d'adsorption, en-dessous de cette valeur de pH, le plomb est totalement solubilisé. Ainsi, l'introduction du phénomène d'adsorption du plomb sur la substance Morg_s permet d'obtenir une représentation convenable du comportement du plomb en milieu acide.

Toutefois, la réponse simulée du comportement au pH du plomb est moins satisfaisante que celle obtenue pour le cuivre et pour le zinc (Figure IV-5 et Figure IV-6). Il se peut que les données d'entrée concernant l'adsorption du plomb sur une substance adsorbante ne soient pas suffisamment abouties. Étant donné que l'étude bibliographique a clairement mis en évidence que les CSH jouaient un rôle prépondérant dans la rétention du plomb (**Brault, 2001 ; Bénard, 2003**) ainsi que la matière organique, mais dans une moindre mesure (**Ashley, 1996 ; Town et Filella, 2002 ; Bazin et al., 2008**), il pourrait être intéressant dans une étude future, d'introduire deux substances adsorbantes afin de dissocier l'impact des CSH de la matière organique sur le plomb.

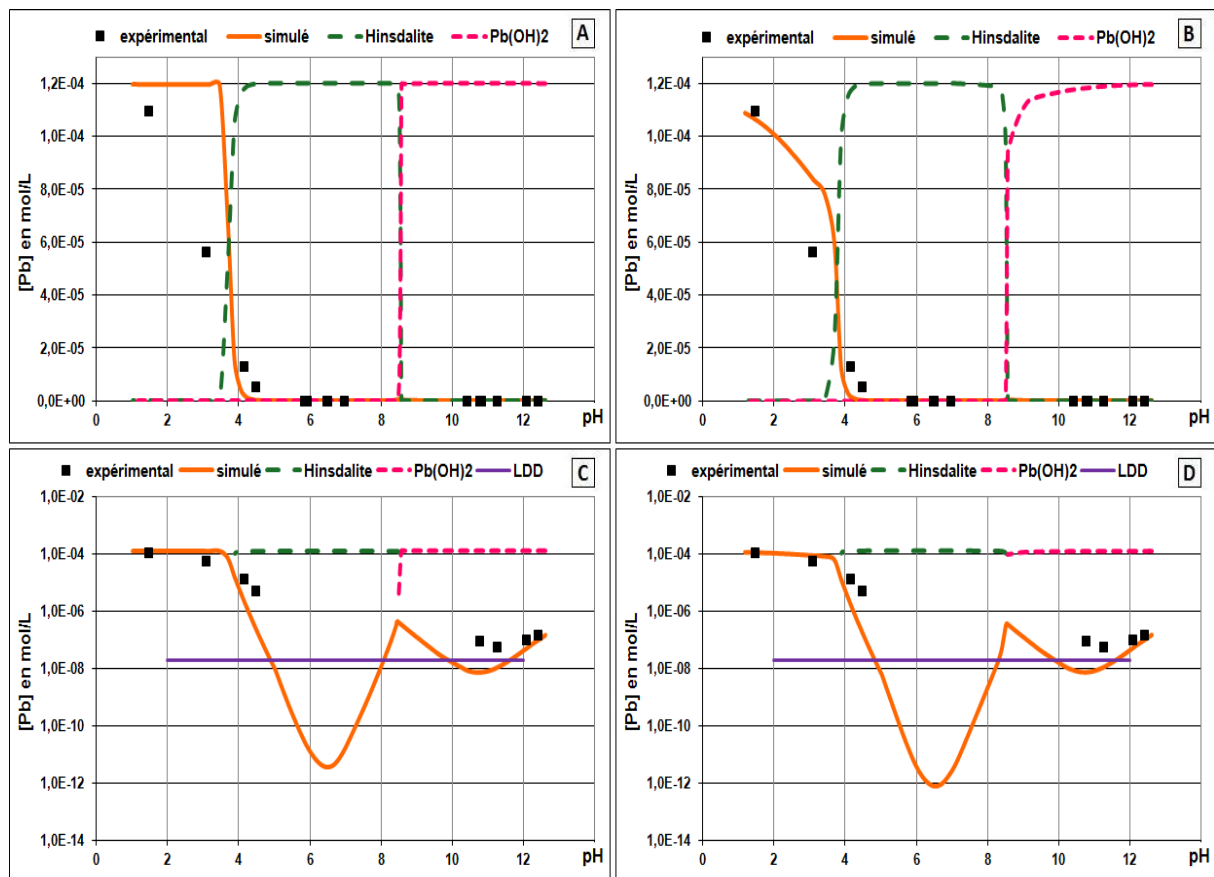


Figure IV-7 : Évolution de la mobilisation du plomb expérimentale (■) et simulée (-) et de la dissolution chimique de l'hinsdalite ($PbAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$) et de l'hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$) en fonction du pH lors du test ANC – sans adsorption (A) et avec adsorption (B) – LDD : Limite de détection

IV. Conclusions

La modélisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité a consisté à déterminer la nature et la teneur des différentes espèces minérales réactives initialement présentes mais également celles qui étaient susceptibles de précipiter. La méthodologie adoptée pour simuler les résultats du test de capacité de neutralisation acide apparaît efficace car les courbes simulées des éléments suivis sont cohérentes avec les courbes expérimentales. Toutefois, au cours de cette étude, il a pu être mis en évidence que les résultats de la modélisation dépendent de la qualité des données d'entrée du modèle. La conceptualisation du modèle de cette étude repose sur de nombreuses incertitudes induites par la définition des bases de données (espèces minérales, constantes d'équilibres thermodynamiques), par des approximations sur les teneurs, sur la réactivité (teneur en sites réactifs) et sur les propriétés de complexation de la substance Morg_s. De plus, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique imposé au modèle est contraignante et peut être source d'erreur. Sur ce dernier point, certaines espèces minérales telles que le quartz et l'halite n'ont pu être introduites dans le modèle et d'autres telles que la pyrite semblent ne pas présenter la réactivité attendue.

L'assemblage minéral identifié, représentant 43 % de la phase solide de la matrice d'étude, a cependant permis d'obtenir une représentation simulée des résultats expérimentaux convenable pour l'ensemble des éléments majeurs suivis. Les résultats obtenus tendent à indiquer qu'il serait utile de suivre d'autres éléments majeurs, tels que le silicium, l'aluminium et le manganèse, lors du test ANC afin d'obtenir un assemblage minéral plus complet.

Concernant les polluants cibles, l'ajout de la substance adsorbante Morg_s au sein du modèle, a permis d'accéder à une meilleure représentation simulée de leur comportement au pH. Il semble donc que d'une manière générale l'adsorption du cuivre et du zinc par la matière organique doit être prise en compte lors de la caractérisation physico-chimique de matrice similaire. Concernant le plomb, les conclusions sont plus modérées. Bien que l'étude bibliographique ait mis en évidence l'affinité du plomb pour la matière organique, la réactivité de ce dernier avec les CSH pourrait induire des erreurs. Il serait donc plus prudent pour le plomb de définir deux types de substances adsorbantes.

Enfin comme perspectives, il serait intéressant de confronter l'assemblage minéral représentatif de notre matrice d'étude à d'autres tests de lixiviation pour le valider (*Peyronnard et al., 2009 c*).

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse portent sur un sédiment marin traité, qui présente des teneurs en cuivre, plomb et zinc bien supérieures aux valeurs seuils GÉODE N2, définies par l'arrêté du 14 juin 2000 (*GÉODE, 2000 ; IFREMER, 2008*). L'objectif de ces travaux était de contribuer à la compréhension du comportement et de la réactivité de cette matrice stabilisée aux liants hydrauliques, dans le cadre du programme de recherche SEDiGEST. Pour répondre à cet objectif, la démarche expérimentale suivie a été conduite en trois étapes : tout d'abord une caractérisation du solide, puis l'évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques et enfin une modélisation du comportement à la lixiviation. La formulation sédiment/liants hydrauliques, employée pour le traitement, est issue d'un programme de recherche antérieur, SEDIMARD. Trois stades « d'évolution » de la matrice ont été étudiés. Deux d'entre eux ont été considérés lors des étapes du procédé de stabilisation/solidification du sédiment étudié (sédiments brut et AR) et le dernier est issu d'un vieillissement accéléré de la matrice traitée, par carbonatation. En effet, l'étude d'un scénario de carbonatation contrôlée était intéressante, car il est reconnu que les matrices cimentaires sont réactives et progressivement dégradées en contact avec le CO₂ atmosphérique.

Caractérisation du solide

La caractérisation du solide avait pour objectif d'identifier, le plus précisément possible, les principales caractéristiques minéralogiques, chimiques et physiques du sédiment traité. Différentes techniques analytiques indépendantes et complémentaires ont été employées, telles que la granulométrie laser, la diffraction des rayons X, la microfluorescence X, la microscopie optique à réflexion, la microscopie électronique à balayage couplé à une analyse dispersive en énergie, la thermogravimétrie et la calorimétrie différentielle.

Les résultats de la caractérisation granulo-chimique ont ainsi mis en évidence l'hétérogénéité et la complexité des constituants de la matrice d'étude. Constitué à 80 % de carbonates (aragonite, calcite, dolomite) et de silicates (quartz, muscovite, kaolinite), le sédiment traité comporte également des CSH, de l'ettringite, de la portlandite, du gypse, des oxydes de fer, de la pyrite (framboïdale et réfractaire) et de la pyrrhotite. La présence de pyrite framboïdale et de pyrrhotite en milieu oxydant peut être expliquée par deux hypothèses : soit la cinétique de la réaction d'oxydation de la pyrite est lente, soit

l'enveloppe protectrice des phases cimentaires autour de la pyrite, la maintiendrait sous sa forme d'origine. La synthèse des caractérisations du sédiment à différents stades « d'évolution », a notamment permis de mettre en évidence que le sédiment après traitement présente une granulométrie plus grossière. D'autre part, l'analyse en composantes principales (ACP) a confirmé que le procédé de stabilisation/solidification avait entraîné une homogénéisation des caractéristiques chimiques de l'ensemble des fractions granulométriques. Enfin, les analyses thermogravimétriques et calorimétriques différentielles ont clairement mis en évidence que le traitement (ou le chaulage) induit une dégradation de la matière organique (fractionnement en molécules organiques plus petites).

Évaluation de la mobilité potentielle des ETM dans les sédiments étudiés

Pour évaluer la mobilité potentielle des polluants inorganiques, une méthodologie basée sur l'utilisation de tests de lixiviation « standards » a été employée. Cette méthodologie de base a été enrichie par un test de dissolution sélective, adapté des travaux de Glass (**Glass et Buenfeld, 1999**).

Les premiers résultats obtenus ont répondu qualitativement à la question du risque de mobilisation des polluants cibles présents dans le sédiment traité. Avec un pH « naturel » de 12,4, la fraction soluble du cuivre représente environ 4 % de la masse de Cu. Concernant le plomb et le zinc, les analyses ont montré des teneurs inférieures à la limite de détection de l'appareil de mesure. Cependant, dans des conditions de lixiviation particulières (tests à l'EDTA et d'influence au pH), pouvant notamment survenir dans le cadre de scénarios de gestion (remblaiement de cavités terrestres, etc.) de ce type de matériau, un risque de mobilisation à plus ou moins long terme existe. Les tests d'influence au pH ont également mis en évidence que le sédiment traité présentait différentes zones de bonne stabilité, gouvernées respectivement par la dissolution de la portlandite (pH \approx 12,2), des CSH (pH \approx 11), de l'ettringite (pH \approx 10,3), des carbonates et de la pyrite (pH \approx 7). L'analyse du comportement du carbone organique dissous dans les sédiments AR et traité, en fonction du pH a confirmé le fractionnement de la matière organique induit par la chaux. Les analyses suggèrent également que l'ajout de chaux dans le sédiment favorise la formation de co-précipité MO/chaux. Il est probable que ce « phénomène » soit en partie à l'origine de la mobilisation du cuivre, du plomb, du zinc et potentiellement de celle du fer à pH 6. La solubilisation de ces polluants semble également liée au comportement de la matière organique (possible co-précipitation avec les phases cimentaires), des carbonates, des sulfates et/ou des sulfures en fonction du pH. L'absence de mobilisation du Cu, du Pb et du

Zn, en milieu extrêmement basique, suggère la précipitation de ces polluants sous forme d'(oxy)hydroxydes. Concernant plus spécifiquement le plomb, les extractions séquentielles indiquent que celui-ci pourrait également être piégé dans la structure des phases cimentaires.

Modélisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité

Le logiciel PhreeqC a été employé comme un outil de conceptualisation du comportement à la lixiviation du sédiment traité. La modélisation a permis de simuler les émissions potentielles des polluants inorganiques cibles, au travers de l'élaboration d'un assemblage minéralogique « cohérent » et d'un modèle réactionnel en accord avec les conditions opératoires du test d'influence au pH. L'assemblage minéralogique a été constitué à partir d'espèces minérales réactives initialement présentes et susceptibles de précipiter, en accord avec les résultats de la caractérisation du solide.

L'assemblage minéralogique identifié (43 % de la phase solide de la matrice d'étude) ainsi que la prise en compte d'un phénomène d'adsorption des polluants cibles sur une substance adsorbante, ont permis d'obtenir une bonne représentation simulée du comportement du sédiment traité et des espèces chimiques qui le constitue, en fonction du pH. Ces résultats ont souligné l'importance de l'adsorption du cuivre et du zinc sur la matière organique. L'interaction du plomb avec la matière organique est moins évidente. En effet, il semble que l'affinité de celui-ci, pour les phases cimentaires et notamment les CSH, soit prépondérante dans la fixation de cet élément.

Bilan et perspectives

Trois approches complémentaires et indépendantes ont permis de mieux comprendre le comportement complexe d'une matrice sédimentaire traitée aux liants hydrauliques. L'étude du sédiment à trois stades « d'évolution », et plus particulièrement celui après carbonatation accélérée, a mis en évidence que, dans un contexte de remblaiement de cavités terrestres, le procédé de stabilisation aux liants n'est pas une solution satisfaisante. La forte réactivité des phases cimentaires avec le CO₂ atmosphérique conduit à leur carbonatation et à l'abaissement du pH de la matrice et induit une mobilisation accrue des ETM. La réversibilité du procédé de stabilisation/solidification entraîne la formation d'une matrice sédimentaire ayant des caractéristiques proches de celles du sédiment avant traitement. Les risques de mobilisation des polluants à long terme sont donc réels. Dans un

autre contexte, l'étude comparative entre le sédiment avant traitement et le sédiment traité a mis en évidence que ce dernier présentait un risque plus important de pollution au cuivre à court terme et au plomb à long terme. La pérennité et l'efficacité du procédé de stabilisation/solidification peuvent ainsi être discutées.

Cependant, cette étude offre, au travers des divers résultats expérimentaux obtenus, des perspectives intéressantes qui justifieraient la poursuite de recherche sur ce type de matrice traitée. En effet, une étude comparative, par MEB-EDS, entre les différents stades « d'évolution » du sédiment, pourrait être entreprise afin de suivre l'évolution de la pyrite au cours du traitement. L'analyse environnementale structurale du plomb par spectrométrie d'absorption des rayons X (spectroscopie EXAFS) permettrait de confirmer ou non la possible adsorption du plomb sur les phases cimentaires (**Sarret, 1998**). Au travers des propriétés de luminescence de la matière organique, la fluorescence 3D permettrait de caractériser les différents composants de la MO et de suivre l'évolution du ratio acide fulvique/acide humique dans les lixiviats obtenus au cours du test d'influence au pH (**Zhao, 2011**). Concernant la modélisation, il serait intéressant dans un premier temps de compléter les données du test d'influence au pH, en suivant d'autres éléments majeurs, tels que le silicium, l'aluminium et le manganèse dans le but d'obtenir un assemblage minéral plus complet et dans un second temps de le confronter à d'autres tests de lixiviation pour le valider (**Peyronnard et al., 2009 c**). Enfin, l'étude de la matrice non broyée, via un test de lixiviation séquentielle sur monolithe (**Peyronnard, 2008**), permettraient de déterminer l'influence du broyage sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la matrice étudiée (**Deschamps et al., 2006**). En effet, s'il se confirme que le broyage entraîne une mobilisation accrue des polluants inorganiques, il conviendra de considérer que les conclusions obtenues sur matrice broyée représentent le cas le plus défavorable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Achour, F. (2008). *Caractérisation de la matière organique dans les ordures ménagères. Recherche d'indicateurs de stabilité*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- AFNOR (1994 a). Association Française de NORmalisation. *Qualité du sol : Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau, Méthode gravimétrique*. Paris (France).
- AFNOR (1994 b). Association Française de NORmalisation. *Liants Hydrauliques : Définition, Classification et Spéciation des Ciments, NF P 15-301*. Paris (France).
- AFNOR (1996 a). Association Française de NORmalisation. *Qualité de l'eau – Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate et sulfate dissous, par chromatographie des ions en phase liquide. Partie 1 : méthode applicable pour les eaux faiblement contaminées, NF EN 10304-1 (T 90-042)*. Paris (France).
- AFNOR (1996 b). Association Française de NORmalisation. *Qualité de l'eau – Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide. Partie 2 : dosage du bromure, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate et sulfate, dans les eaux usées, NF EN ISO 10304-2 (T 90-046)*. Paris (France).
- AFNOR (1997). Association Française de NORmalisation. *Analyse de l'eau – Ligne directrice pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD), NF EN 1484 (T 90-102)*. Paris (France).
- AFNOR (1998). Association Française de NORmalisation. *Qualité de l'eau – Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction, NF EN ISO 11885*. Paris (France).
- AFNOR (2006). Association Française de NORmalisation. *Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées NF EN 12920*. Paris, France.
- Agostini, F. (2006). *Inertage et valorisation des sédiments de dragage marin*. Thèse, École Centrale de Lille - Université de Lille.
- Agusto, M. R., A. T. Caselli and M. dos Santos Afonso (2004). Manifestaciones de piritas framboidales en fumarolas de la Isla Decepción (Antártida) : Implicancias genéticas. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 59 (1), 152-157.
- Akcay, H., A. Oguz and C. Karapire (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research* 37 (4), 813-822.
- Aksu, A. E., T. Abrajano, P. J. Mudie and D. Yasar (1999). Organic geochemical and palynological evidence for terrigenous origin of the organic matter in Aegean Sea sapropel S1. *Marine Geology* 153 (1-4), 303-318.
- Alloway, B. J. (1990). *Heavy metals in soils*. Blackie & Son Ltd, London, England.
- Alzieu, C., A. Abarnou, P. Bassoullet, B. Boutier, J.-F. Chiffolleau, I. Crenn, A. Derrien, E. Erard-Le Denn, M. Gourmelon, J.-F. Guiliaud, R. Silva Jacinto, P. Le Cann, F. Le Guyader, P. Le Hir, J. L'Yavanc, J.-L. Mauvais, D. Menard, P. Michel, Y. Monbet, M. Pommepuy and F. Quiniou (1999). *Dragage et environnement marin : état des connaissances*. IFREMER.
- Anonyme (2004). Fiches techniques génie hippique, GEN 31. *Traitement des sols à la chaux et au ciment*. Librairie des Haras nationaux.

- Ashley, J. T. F. (1996). Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids. *Chemosphere* 33 (11), 2175-2187.
- Assifaoui, A. (2002). *Étude de la stabilité de barbotines à base d'argiles locales. Application aux formulations céramiques industrielles*. Thèse, Université Hassan II, Casablanca.
- Baize, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols*. INRA, Paris, France.
- Balistrieri, L. S. and J. W. Murray (1984). Marine scavenging : Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP Site H. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (5), 921-929.
- Balland Bolou Bi, C. (2010). *Caractérisation expérimentale des relations entre les bactéries des sols, les phyllosilicates et les solutions : Modélisation et rôle des paramètres environnementaux*. Thèse, Université de Nancy I.
- Barbery, G. (1981). *Flottation : Mécanismes et réactifs*. Techniques de l'Ingénieur.
- Barton, P. B. and P. M. Bethke (1960). Thermodynamic properties of some synthetic zinc and copper minerals. *American Journal of Science* 258, 21-34.
- Bazin, C., J. Méhu and M.-C. Girod (2008). Étude RE.CO.R.D N° 06-0134/1A. *Suivi des travaux européens pour la caractérisation et la classification des déchets par le critère H14 (écotoxicité)*. Villeurbanne, France.
- Benamar, A., F. Baraud and A. Alem (2007). *Traitement des sédiments de dragage : un enjeu du développement durable*. 25ème rencontres de l'AUGC, 23-25 mai 2007, Bordeaux, France.
- Bénard, A. (2003). *Le plomb et le chrome dans les ciments : Spéciation et modélisation du transfert au cours de lixiviation*. Thèse, Université d'Aix-Marseille III.
- Benmoussa, H., R. D. Tyagi and P. G. C. Campbell (1994). Biolixiviation des métaux lourds et stabilisation des boues municipales : effet de la forme du soufre élémentaire utilisé comme substrat. *Revue des sciences de l'eau* 7 (3), 235-250.
- Berger, S. (2009). *Étude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc : de l'hydratation à la durabilité*. Thèse, Université de Lille 1.
- Bermond, A. (1999). Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols. Spéciation des métaux dans le sol. Paris, France, Les cahiers des clubs CRIN - ECRIN 1999: 73-95.
- Bianchi, G. and P. Longhi (1973). Copper in sea-water, potential-pH diagrams. *Corrosion Science* 13 (11), 853-864.
- Billon, G. (2001). *Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie*. Thèse, Université de Lille.
- Bishop, A. C., W. R. Hamilton and A. R. Wooley (2005). *Guide des minéraux, roches et fossiles*. Delachaux et Niestlé, Paris, France.
- Bishop, P. L. (1988). Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. *Hazardous Waste and Hazardous materials* 5 (2), 129-143.
- Blanc, P., A. Lassin, P. Piantone and A. Burnol (2007). *Thermoddem : a database devoted to waste minerals*. BRGM, Orléans, France. <http://thermoddem.brgm.fr>.
- Blanchard, C. (2000). *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Bodénan, F., L. Bailly, P. Piantone, A. Seron and S. Touzé (2006). BRGM/RP-54781-FR. *Carbonatation minérale - Potentiels in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentations en laboratoire*.

- Boeraeve, P. (2011). *Chapitre 1. Composition du béton (Cours de Béton Armé) [en ligne]*. Disponible sur : <http://www.4shared.com/folder/qJm12hz9/Cours_de_Bton_Arm_P_Boeraeve_g.html#> (consulté le 08.12.2011).
- Boulvain, F. (2011 a). *Eléments de sédimentologie et de pétrologie sédimentaire [en ligne]*. Disponible sur : <<http://www2.ulg.ac.be/geolsed/sedim/sedimentologie.htm>> (consulté le 08.12.2011).
- Boulvain, F. (2011 b). *Une introduction aux processus sédimentaires [en ligne]*. Disponible sur : <<http://www2.ulg.ac.be/geolsed/processus/processus.htm>> (consulté le 08.12.2011).
- Boutouil, M. and L. Saussaye (2011). Influence de l'ajout d'un correcteur granulométrique sur les propriétés des sédiments traités aux liants hydrauliques. *Revue Paralia 4*, 8.1-8.11.
- Braud, A. (2007). *Procédé de phytoextraction couplé à la bioaugmentation d'un sol agricole polycontaminé par du chrome, du mercure et du plomb*. Thèse, Université de Haute-Alsace.
- Brault, S. (2001). *Modélisation du comportement à la lixiviation à long terme de déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Broll, N. (1996). *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*. Techniques de l'ingénieur.
- Busnot, A., F. Busnot, J. F. Le Querler and J. Yazbeck (1995). Caractérisation de matériel humique, d'origine terrestre de la région Bas-Normande - Characterisation of humic substances extracted from different sediments of the Lower Normandy region. *Thermochimica Acta 254*, 319-330.
- Butcher, S. S., R. J. Charlson, G. H. Orians and G. V. Wolfe (1992). *Global biogeochemical cycles*. Academic Press, London, England.
- Butruille, M. (2007). *Sédiments de dragage : référentiels et analyses*. Projet d'amélioration des accès maritimes du port de Rouen. <http://www.rouen.port.fr/documents-amenagement-acces-port-de-rouen.html>.
- Cabane, N. (2004). *Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation*. Thèse, Université Jean Monnet - École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Callender, E., D. H. Heinrich and K. T. Karl (2003). *Heavy Metals in the Environment - Historical Trends*. Elsevier - Pergamon, Oxford, England.
- Calmano, W. and U. Förstner (1983). Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Science of The Total Environment 28 (1-3)*, 77-90.
- Calvet, R. (2003). *Le sol : propriétés et fonctions*. Éditions France Agricole - Dunod, Paris, France.
- Camard, J.-P. and A. Franconi (2005). *L'incinération des déchets en Île-de-France : Considérations environnementales et sanitaires*. Institut d'Aménagement et d'Urbanisme de la Région d'Île-de-France (IAURIF).
- Carroget, A. (2010). *Caractérisation physico-chimique des sédiments marins portuaires : Contribution pour la rédaction d'une méthodologie opérationnelle de gestion des sédiments*. Rapport de stage de Master, École Nationale des Travaux Publics de l'Etat (ENTPE). Lyon.

- Cartledge, F. K., L. G. Butler, D. Chalasani, H. C. Eaton, F. P. Frey, E. Herrera, M. E. Tittlebaum and S. L. Yang (1990). Immobilization mechanisms in solidification/stabilization of cadmium and lead salts using portland cement fixing agents. *Environmental Science & Technology* 24 (6), 867-873.
- Caucheteux, A. (2002). *Évolution au cours de la lixiviation des propriétés physico-chimiques d'un REFIOM humide stabilisé*. Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Caudron, A. (2004). *Étude par spectroscopies moléculaires de la complexation de l'aluminium (III) par l'acide caféique - Compétition avec les substances humiques*. Thèse, Université de Lille.
- Cauwenberg, P., F. Verdonck and A. Maes (1998). Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions. *Science of The Total Environment* 209 (2-3), 121-131.
- Charpentier, A. (2009). *Le "cercle des corrélations" en ACP [en ligne]*. Disponible sur : <<http://blogperso.univ-rennes1.fr/arthur.charpentier/index.php/post/2009/02/02/Le-%22cercle-des-corr%C3%A9lations%22-en-ACP>> (consulté le 10.12.2011).
- Chatain, V. (2004). *Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Chaudron, G., H. Massiot, A. Michel, H. Mondange, P. Pascal and S. Talbot-Besnard (1967). *Nouveau traité de chimie minérale*. Masson et Cie, Paris, France.
- Ciesielski, H., A. Guérin-Lebourg and N. Proix (2007). Effets du pH sur l'extraction des éléments traces métalliques dans les sols. *Étude et Gestion des Sols* 14 (1), 7-30.
- Clozel-Leloup, B. and P. Freyssinet (2003). BRGM/RP-51735-FR. *Valeurs guides intervenant dans la gestion des sédiments et méthodologie d'élaboration de ces valeurs : Synthèse bibliographique*.
- Clozel, B., F. Battaglia, P. Conil and I. Ignatiadis (2002). BRGM/RP-52065-FR. *Traitabilité par méthodes physiques, chimiques et biologiques de sols contaminés : Rapport final*.
- Colinet, G. (2003). *Éléments traces métalliques dans les sols - Contribution à la connaissance des déterminants de leur distribution spatiale en région limoneuse belge*. Thèse, Université de Gembloux, Belgique.
- Cotrim Da Cunha, L. (2000). *Caractérisation de la matière organique particulaire et dissoute dans un fleuve méditerranéen, la Tech*. Thèse, Université de Perpignan.
- Coussy, S. (2011). *Stabilisation de rejets miniers pollués à l'arsenic à l'aide de sous-produits cimentaires : Étude de l'influence de la cristallogénèse sur le risque de mobilisation des polluants*. Thèse, Université du Québec en Abitibi -Témiscamingue - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Coussy, S., M. Benzaazoua, D. Blanc, P. Moszkowicz and B. Bussière (2011). Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens. *Journal of Environmental Management*.
- Croisé, R. (1964). *Traitement des sols aux liants hydrauliques*. École nationale du génie rural, des eaux et des forêts, Nancy (France).
- Croué, J. P., M. F. Benedetti, D. Violleau and J. A. Leenheer (2003). Characterization and copper binding of humic and non humic organic matter isolated from the South Platte river : Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology* 37 (2), 328-336.

- Dalton, J. L., K. H. Gardner, T. P. Seager, M. L. Weimer, J. C. M. Spear and B. J. Magee (2004). Properties of Portland cement made from contaminated sediments. *Resources, Conservation and Recycling* 41 (3), 227-241.
- Daudon, J.-L. (2001). *Thermogravimétrie*. Technique de l'ingénieur.
- Davis, A. P. and B. V. Hotha (1998). Washing of various lead compounds from a contaminated soil column. *Journal of Environmental Engineering* 124 (11), 1066-1075.
- Day, G. M., B. T. Hart, I. D. McKelvie and R. Beckett (1994). Adsorption of natural organic matter onto goethite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 89 (1), 1-13.
- de Brauer, C., P. Germain, F. Achour, G. Ducom and R. Bayard (2010). *Caractérisation de déchets par analyse thermique*. Colloque Eau, Déchets et Développement Durable (E3D), 28-31 mars 2010, Alexandrie, Egypte.
- De Windt, L. and R. Badreddine (2007). Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste. *Waste Management* 27 (11), 1638-1647.
- Delmas-Gadras, C. (2000). *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier*. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Deneele, D. (2002). *Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération de déchets vitreux : Les scories de première fusion de plomb et de zinc*. Thèse, Université de Lille 1.
- Deneux-Mustin, S., S. Roussel-Debet, C. Mustin, P. Henner, C. Munier-Lamy, C. Colle, J. Berthelin, J. Garnier-Laplace and C. Leyval (2003). *Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol*. Tec & Doc, Paris, France.
- Deschamps, T. (2009). *Étude du comportement physique et hydrogéochimique d'un dépôt de résidus miniers en pâte dans des conditions de surface*. Thèse, Université du Québec en Abitibi -Témiscamingue.
- Deschamps, T., M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem and M. Mbonimpa (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *VertigO – La revue en sciences de l'environnement* 7 (2), 1-11.
- Diels, L., M. De Smet, L. Hooyberghs and P. Corbisier (1999). Heavy metals bioremediation of soil. *Molecular Biotechnology* 12 (2), 149-158.
- Diet, J.-N. (1996). *Stabilisation / Solidification des déchets : Perturbation de l'hydratation du ciment de portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Dupraz, J. and M. Zohry (2007). *Apports de la technique de traitement de sols argileux et limoneux à la chaux*. 7ème édition du Congrès National de la Route, 9-10 novembre 2007, Ouarzazate, Maroc.
- Durand, C. (2003). *Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques*. Thèse, Université de Poitiers.
- Eggleton, J. and K. V. Thomas (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30 (7), 973-980.
- El Hmadi, A., B. El Moumni, F. Z. Hassouni, B. Gensous, R. Buscaïl and A. Monaco (2002). Évolution des environnements de dépôt au Quaternaire terminal dans le bassin

- méridional d'Alboran : apport de l'étude de la carotte 93TG-21. *Bulletins de l'Institut Scientifique Section Sciences de la Terre (24)*, 23-31.
- El Mufleh, A., B. Béchet and V. Ruban (2010). *Étude des phases porteuses des polluants métalliques dans des sédiments de bassins d'infiltration des eaux pluviales*. NOVATECH, 27 juin-1er septembre 2010, Lyon, France.
- Falcon, M., B. Peyrille, P. Reilhac, J. N. Foussard and H. Debellefontaine (1993). Oxydation en voie humide de la pollution organique aqueuse par le peroxyde d'hydrogène. Procédé « Wet Peroxide Oxidation » (WPO®). Étude de nouveaux catalyseurs. *Revue des sciences de l'eau 6 (4)*, 411-426.
- Fantozzi-Merle, C. (2003). *Étude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Filella, M. (2009). Freshwaters : which NOM matters ? *Environmental Chemistry Letters 7 (1)*, 21-35.
- Fried, É. (2006). *Étude du phénomène d'hydratation et du comportement à la lixiviation des remblais miniers en pâte cimentés*. Mémoire de maîtrise de l'université de Montréal. Québec, Canada.
- Fytianos, K. and A. Lourantou (2004). Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia. *Environment International 30 (1)*, 11-17.
- Gabelle, C. (2006). *Étude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et rivières du nord de la France*. Thèse, Université des sciences et technologies de Lille.
- Gadd, G. M. (2004). Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma 122 (2-4)*, 109-119.
- Garnier, C. (2004). *Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles*. Thèse, Université du Sud Toulon - Var.
- Garrabrants, A. C. and D. S. Kosson (2000). Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes. *Waste Management 20 (2-3)*, 155-165.
- GÉODE (2000). JO n° 184 du 10 août 2000. Arrêté du 14/06/00 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.2113> (consulté le 09.12.2011).
- Gervais, C. (1999). *Évaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Gervais, C., A. C. Garrabrants, F. Sanchez, R. Barna, P. Moszkowicz and D. S. Kosson (2004). The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix. *Cement and Concrete Research 34 (1)*, 119-131.
- Gharbi, L. T. (2008). *Rôle de la matière organique sur le devenir des polluants métalliques. Cas de la fertirrigation d'un sol en climat méditerranéen*. Thèse, Université du Sud Toulon - Var.
- Gillet, G. (1991). *Séparation magnétique*. Techniques de l'Ingénieur.

- Giroud, N. (2008). *Caractérisation de la mobilité potentielle de polluants organiques et inorganiques présents dans des sédiments marins portuaires*. Rapport de stage de Master, Institut National des Sciences Appliquées (INSA). Lyon.
- Glass, G. K. and N. R. Buenfeld (1999). Differential acid neutralisation analysis. *Cement and Concrete Research* 29 (10), 1681-1684.
- Glasser, F. P. (1997). Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *Journal of Hazardous Materials* 52 (2-3), 151-170.
- Gounou, C. (2008). *Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments : couplage et comparaison des approches chimiques et microbiologiques*. Thèse, Université Paris 12 - Val de Marne.
- Grosdemange, D. (2005). *Guide pour la gestion des opérations de dragage*. Fédération Française des Ports de Plaisance.
- Grosdemange, D., F. Lévêque, J. L. Drousie, J. L. Aqua, J. Méhu and C. Bazin (2008). *The SEDIMARD project : presentation and results*. International Symposium on Sediment Management, 9-11 juillet 2008, Lille, France.
- Gupta, S., M. K. Vollmer and R. Krebs (1996). The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *Science of The Total Environment* 178, 11-20.
- Halim, C. E., S. A. Short, J. A. Scott, R. Amal and G. Low (2005). Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *Journal of Hazardous Materials* 125 (1-3), 45-61.
- Hall, G. E. M., G. F. Bonham-Carter, A. J. Horowitz, K. Lum, C. Lemieux, B. Quemerais and J. R. Garbarino (1996). The effect of using different 0.45 µm filter membranes on 'dissolved' element concentrations in natural waters. *Applied Geochemistry* 11 (1-2), 243-249.
- Hamer, K. and V. Karius (2002). Brick production with dredged harbour sediments. An industrial-scale experiment. *Waste Management* 22 (5), 521-530.
- Harvey, O. R., J. P. Harris, B. E. Herbert, E. A. Stiffler and S. P. Haney (2010). Natural organic matter and the formation of calcium-silicate-hydrates in lime-stabilized smectites : A thermal analysis study. *Thermochimica Acta* 505 (1-2), 106-113.
- Hauteville, Y. (2005). *Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales*. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Hlaváčková, P. (2005). *Évaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Hope, D., M. F. Billett and M. S. Cresser (1994). A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environmental Pollution* 84 (3), 301-324.
- Houot, R. and R. Joussement (1991). *Concentration gravimétrique*. Techniques de l'Ingénieur.
- Huerta-Diaz, M., A., R. Carignan and A. Tessier (1993). Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. *Environmental Science & Technology* 27 (12), 2367-2372.
- Huijgen, W. J. J. and R. N. J. Comans (2006). Carbonation of steel slag for CO₂ sequestration: Leaching of products and reaction mechanisms. *Environmental Science & Technology* 40 (8), 2790-2796.

- Huynh, T. M. D. (2009). *Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante / ver de terre / microflore tellurique*. Thèse, Université Paris-Est.
- Hyvert, N. (2009). *Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton*. Thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III.
- IFREMER (2008). Coordonateur : Claude Alzieu. *Rejet de dragages : analyse des textes réglementaires [en ligne]*. Disponible sur : <http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/dragages/drag-c44.htm> (consulté le 09.12.2011).
- Imyim, A. (2000). *Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés / solidifiés par liants hydrauliques*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Isaure, M.-P. (2001). *Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution le long du profil pédologique*. Thèse, Université de Grenoble.
- Jaafar, W. (2003). *Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons*. Mémoire pour l'obtention du Diplôme d' Études Approfondies (DEA), Université Paris-Est. Marne-la-vallée.
- Kadioglu, Y., S. Karaca and S. Bayrakçeken (1995). Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid. *Fuel Processing Technology* 41 (3), 273-287.
- Kaibouchi, S. (2004). *Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères : contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Kappler, A., R. Ji, B. Schink and A. Brune (2001). Dynamics in composition and size-class distribution of humic substances in profundal sediments of Lake Constance. *Organic Geochemistry* 32 (1), 3-10.
- Kim, B. (2010). *Caractérisation de la matière organique résiduelle de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)*. Rapport de stage de Master, Institut National des Sciences Appliquées (INSA). Lyon.
- Konstantinou, I. K. and T. A. Albanis (2004). Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environment International* 30 (2), 235-248.
- Kosson, D. S., H. van der Sloot, F. Sanchez and A. C. Garrabrants (2002). An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environmental Engineering Science* 19 (3), 159-204.
- Kribi, S. (2005). *Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Labanowski, J. (2004). *Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation*. Thèse, Université de Limoges.
- Laperche, V., M. C. Dictor, B. Clozel-Leloup and P. Baranger (2004). BRGM/RP-52881-FR. *Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués : Rapport final*.
- Le Gall, A. (2011). *Caractérisation physico-chimique de la mobilisation potentielle de polluants inorganiques présents dans un sédiment marin stabilisé*. Projet d'Initiation à la Recherche et au Développement (PIRD), Institut National des Sciences Appliquées (INSA). Lyon.

- Ledin, M. (2000). Accumulation of metals by microorganisms : processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews* 51 (1-4), 1-31.
- Lee, P.-K., Y.-H. Yu, S.-T. Yun and B. Mayer (2005). Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. *Chemosphere* 60 (5), 672-689.
- Legret, M., V. Colandini, D. Demare, J. D. Balades and H. Madiéc (1994). Pollution par les métaux lourds liée à l'infiltration des eaux de ruissellement urbaines dans une chaussée poreuse à structure réservoir. *Environmental Technology* 15 (12), 1183-1191.
- Lesven, L. (2008). *Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique*. Thèse, Université de Lille.
- Lin, J.-G. and S.-Y. Chen (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International* 24 (3), 345-352.
- Lions, J. (2004). *Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentations, étude in situ et modélisations*. Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Louis, Y. (2008). *Mise au point d'une systématique de caractérisation des interactions Matière Organique Naturelle Dissoute (MOND) - Contaminants métalliques*. Thèse, Université du Sud Toulon - Var.
- Loukili, A., A. Khelidj and P. Richard (1999). Hydration kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete. *Cement and Concrete Research* 29 (4), 577-584.
- Ma, L. Q., A. L. Choate and G. N. Rao (1997). Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26 (3), 801-807.
- Madigou, E. (2005). *Influence du statut trophique de cours d'eau sur les fonctionnalités microbiennes des biofilms (épipsammon et épolithon)*. Thèse, Université Claude Bernard, Lyon I.
- Manceau, A. and A. Matynia (2010). The nature of Cu bonding to natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (9), 2556-2580.
- Marani, D., G. Macchi and M. Pagano (1995). Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate: Testing of thermodynamic predictions. *Water Research* 29 (4), 1085-1092.
- Maugans, C. B. and C. Ellis (2002). *Wet Air Oxidation: A Review of Commercial Sub-critical Hydrothermal Treatment*. IT3 Conference, 13-17 mai, New Orleans, Louisiane.
- Meçabih, Z., S. Kacimi and B. Bouchikhi (2006). Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II). *Revue des sciences de l'eau* 19 (1), 23-31.
- Mechaymech, A. (2002). *Valorisation des boues de dragage - Application : Port autonome de Dunkerque*. Mémoire pour l'obtention du Diplôme d' Études Approfondies (DEA), Université d'Artois.
- Méhu, J. (2000). Étude RE.CO.R.D N° 99-0325/1A. *Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchets contaminés par des polluants organiques*.
- Meima, J. A., R. D. van der Weijden, T. T. Eighmy and R. N. J. Comans (2002). Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Applied Geochemistry* 17 (12), 1503-1513.

- Meng, Y. (2009). . *Caractérisation de la mobilisation potentielle de polluants organiques et inorganiques présents dans les sédiments marins*. Projet de fin d'étude, Institut National des Sciences Appliquées (INSA). Lyon.
- Mijno, V. (2007). *Modifications de la composition de déchets métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation*. Thèse, Université de Limoges.
- Milenkovic, N., M. Damjanovic and M. Ristic (2005). Study of Heavy Metal Pollution in Sediments from the Iron Gate (Danube River), Serbia and Montenegro. *Polish Journal of Environmental Studies* 14 (6), 781-787.
- Moretto, R. and Y. Perrodin (2011). *Approche méthodologique pour la validation environnementale d'un projet de remblaiement de cavités terrestres de la zone littorale à l'aide de sédiments de dragage d'un port*. 2ème édition de la Conférence Méditerranéenne Côtière et Maritime, 22-24 novembre 2011, Tanger, Maroc.
- Moropoulou, A., A. Bakolas and E. Aggelakopoulou (2004). Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta* 420 (1-2), 135-140.
- Morse, J. W. and G. W. Luther III (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (19-20), 3373-3378.
- Morse, J. W. and Q. Wang (1997). Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments : II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Marine Chemistry* 57 (3-4), 187-193.
- Moszkowicz, P. (2002). Rapport RE.CO.R.D N° 00-0505/2A. *Caractérisation de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans les sols pollués - 2ème phase*. Villeurbanne, France.
- Moudilou, E. (2000). *Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires*. Thèse, Université d'Orléans.
- Mounanga, P. (2003). *Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. Thèse, Université de Nantes.
- Murat, M. and F. Sorrentino (1996). Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. *Cement and Concrete Research* 26 (3), 377-385.
- Navarro, A., E. Cardellach, J. L. Mendoza, M. Corbella and L. M. Domènech (2008). Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almería, Spain). *Applied Geochemistry* 23 (4), 895-913.
- Nguyen, T. B. (2008). *Valorisation des sédiments de dragage traités par le procédé NOVOSOL® dans des matériaux d'assises de chaussée - Comportement mécanique et environnemental*. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Ouertani, N., R. Hamouda and H. Belayouni (2006). Étude de la matière organique dans les sédiments superficiels d'un système aquatique confiné anoxique évoluant en milieu urbain: cas du Lac sud de Tunis. *Geo-Eco-Trop* 30 (2), 21-34.
- Papassiopi, N., S. Tambouris and A. Kontopoulos (1999). Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA Leaching. *Water, Air, & Soil Pollution* 109 (1), 1-15.
- Parkhurst, D. L. and C. A. J. Appelo (1999). *User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse*

- geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations, Report 99-4259, Denver, USA.
- Paucot, H. and M. Potin-Gautier (2010). *ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse*. Techniques de l'ingénieur.
- Pédrot, M. (2009). *Colloïdes et compositions élémentaires des solutions de sols*. Thèse, Université de Rennes 1.
- Pempkowiak, J., A. Sikora and E. Biernacka (1999). Speciation of heavy metals in marine sediments vs their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere* 39 (2), 313-321.
- Pernet-Coudrier, B. (2008). *Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la seine, un milieu sous forte pression*. Thèse, Université Paris-Est.
- Pétavy, F. (2007). *Traitement et valorisation des sédiments de l'assainissement pluvial*. Thèse, Université de Nantes - École Centrale de Nantes.
- Peyronnard, O. (2008). *Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Applications aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Peyronnard, O., M. Benzaazoua, D. Blanc and P. Moszkowicz (2009 a). Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis. Part I : Experimental study. *Cement and Concrete Research* 39 (7), 600-609.
- Peyronnard, O., D. Blanc, M. Benzaazoua and P. Moszkowicz (2009 b). Study of mineralogy and leaching behavior of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis. Part II : Use of numerical simulation as an aid tool for cementitious hydrates identification. *Cement and Concrete Research* 39 (6), 501-509.
- Peyronnard, O., D. Blanc and P. Moszkowicz (2009 c). Modéliser pour comprendre, modéliser pour prévoir : apports de la modélisation pour l'évaluation environnementale des filières de gestion de déchets. *Déchets - Sciences et Techniques* 55, 3-7.
- Pichard, A., M. Bisson, N. Houeix, G. Gay, G. Lacroix, J. P. Lefèvre, H. Magaud, V. Migne, A. Morin and S. Tissot (2005). INERIS. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. *Cuivre et ses dérivés*.
- Pierrard, J.-C., J. Rimbault and M. Aplincourt (2002). Experimental study and modelling of lead solubility as a function of pH in mixtures of ground waters and cement waters. *Water Research* 36 (4), 879-890.
- Plassard, F., T. Winiarski and M. Petit-Ramel (2000). Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil : comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology* 42 (2-4), 99-111.
- Provenzano, M., N. Senesi and V. Miiikki (1998). Characterization of Composts and Humic Acids from Pulp and Paper Mill Biosludges by DSC in Association with FT-IR Spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 52 (3), 1037-1046.
- Purser, B. H. (1980). *Sédimentation et diagenèse des carbonates néritiques récents - Tome 1*. Édition Technip, Paris.
- Quénée, B. (1990). *Transformations minéralogiques et texturales de matériaux rocheux, mortiers et bétons d'ouvrages variés - Approche de la cinétique des mécanismes et identification des facteurs responsables*. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Quevauviller, P. (1998). Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 17 (5), 289-298.

- Ramaroson, J. (2008). *Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Raujouan, P. and C. Le Guyader (2010). *Enquête Dragage 2008 - Analyse des données*. Centre d'Études Techniques Maritimes Et Fluviales (CETMEF).
- Regnault, O., V. Lagneau, H. Catalette and H. Schneider (2005). Étude expérimentale de la réactivité du CO₂ supercritique vis-à-vis de phases minérales pures. Implications pour la séquestration géologique de CO₂. *Comptes Rendus Geosciences* 337 (15), 1331-1339.
- Rekik, B. and M. Boutouil (2006). *Étude de la compressibilité et de la microstructure d'un sédiment de dragage traité au liant hydraulique*. IX^{ème} Journées Nationales Génie Civil - Génie Côtier, 12-14 septembre 2006, Brest, France.
- Renaudin, G. (1998). *I/ Étude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite - II/ Étude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates)*. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Rendek, E. (2006). *Influence des procédés de la filière traitement thermique sur les caractéristiques et les évolutions bio-physico-chimiques des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM)*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Renou, S., S. Poulain, J. Gagnaire and P. Moulin (2008 a). Procédé innovant de traitement des lixiviats. *L'eau, l'industrie, les nuisances* 312, 60-70.
- Renou, S., S. Poulain, J. G. Givaudan and P. Moulin (2008 b). Treatment process adapted to stabilized leachates : Lime precipitation-prefiltration-reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* 313 (1-2), 9-22.
- Renou, S., S. Poulain, J. G. Givaudan and P. Moulin (2009 a). Amélioration of ultrafiltration process by lime treatment : Case of landfill leachate. *Desalination* 249 (1), 72-82.
- Renou, S., S. Poulain, J. G. Givaudan, C. Sahut and P. Moulin (2009 b). Lime treatment of stabilized leachates. *Water Science and Technology* 59 (4), 13.
- Rienks, J. (1998). Comparison of results for chemical and thermal treatment of contaminated dredged sediments. *Water Science and Technology* 37 (6-7), 355-362.
- Rossi, P., G. Raoul and L. Gavois (2007). *Traitement des matériaux*. Techniques de l'ingénieur.
- Roszczyński, W. (2002). Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 70 (2), 387-392.
- Rusch, B. (2010). *Étude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution*. Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy 1.
- Salvarredy Aranguren, M. M. (2008). *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique*. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- Samara, M., E. Rozière, M. I. A. Khokhar, A. Loukili and F. Skoczylas (2008). *Valorisation des sédiments traités dans les bétons autoplaçants*. XXVI^e Rencontres Universitaires de Génie Civil, 4-6 juin 2008, Nancy, France.
- Sanchez, F. (1996). *Étude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : Application au cas des déchets solidifiés par liants hydrauliques*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

- Sannier, L., D. Levacher and M. Jourdan (2008). *Discrimination économique de méthodes de traitements de sédiments marins contaminés à l'aide de liants hydrauliques*. Xèmes Journées Nationales Génie Côtier – Génie Civil, 14-16 octobre 2008, Sophia Antipolis, France.
- Sarret, G. (1998). *Biogéochimie structurale du zinc et du plomb par spectroscopie EXAFS : interaction avec des acides humiques, des parois cellulaires de champignon et de lichens*. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Schneider, G. (2001). *Boue de curage des cours d'eau*. Le courrier de l'environnement de l'INRA. <http://www.inra.fr/dpenv/curage.htm#r41>.
- Scordia, P.-Y. (2008). *Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers*. Thèse, École centrale de Lille.
- Scribe, P. and S. Irace (1997). *Analyse de la matière organique des milieux aquatiques : prétraitement des échantillons*. ORSTOM, Paris, France.
- Segura, R., V. Arancibia, M. C. Zúñiga and P. Pastén (2006). Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile. *Journal of Geochemical Exploration* 91 (1-3), 71-80.
- Serpaud, B., R. Al-Shukry, M. Casteignau and G. Matejka (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau* 7 (4), 349-365.
- Sigg, L., P. Behra and W. Stumm (2000). *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. DUNOD, Paris, France.
- Silva, D. A., H. R. Roman and P. J. P. Gleize (2002). Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cement and Concrete Research* 32 (9), 1383-1390.
- Sing-Ténière, C. (1998). *Étude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumeux*. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Skoog, D. A., D. M. West, F. J. Holler, C. Buess-Herman, J. Dauchot-Weymeers and F. Dumont (1997). *Chimie analytique*. De Boeck Université.
- Soubrand-Colin, M., C. Neel, H. Bril, C. Grosbois and L. Caner (2007). Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol-Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central. *Geoderma* 137 (3-4), 340-351.
- Sposito, G. (1984). *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, USA.
- Stephens, S. R., B. J. Alloway, A. Parker, J. E. Carter and M. E. Hodson (2001). Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution* 114 (3), 407-413.
- Sun, B., F. J. Zhao, E. Lombi and S. P. McGrath (2001). Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution* 113 (2), 111-120.
- Tack, F. M. G. and M. G. Verloo (1995). Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis : A Review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59 (2), 225 - 238.
- Tada, F. and S. Suzuki (1982). Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers. *Water Research* 16 (10), 1489-1494.
- Taylor, H. F. W. (1990). *Cement Chemistry*. Academic Press Limited, London, England.

- Tayssir, H. (1997). Étude des propriétés acido-basiques et énergie interfaciale des oxydes et hydroxydes métalliques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB 325* (6), 353-362.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell and M. Bisson (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51 (7), 844-851.
- Thiery, M. (2005). *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*. Thèse, École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Town, R. M. and M. Filella (2000 a). A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* 62 (3), 252-295.
- Town, R. M. and M. Filella (2000 b). Dispelling the myths: Is the existenc of L1 and L2 ligands necessary to explain metal ion speciation in natural waters? *Limnology and Oceanography* 45 (6), 1341-1357.
- Town, R. M. and M. Filella (2002). Implications of natural organic matter binding heterogeneity on understanding lead(II) complexation in aquatic systems. *Science of The Total Environment* 300 (1-3), 143-154.
- Tran, N. T. (2009). *Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière*. Thèse, Université d'Artois.
- Treignier, C. (2005). *Apports en matière organique marine et terrigène sur la marge équatoriale ouest africaine : rôle joué par le canyon sous-marin du Zaïre. Approche par les biomarqueurs lipidiques*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie.
- Tribout, C. (2010). *Valorisation de sédiments traités en techniques routières : contribution à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité*. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- Trinel, B. (2010). Problématique des sulfates dans la valorisation des déchets du BTP. *Environnement et Technique* 302, 50-53.
- Truche, L. (2009). *Transformations minéralogiques et géochimiques induites par la présence d'hydrogène dans un site de stockage de déchets radioactifs*. Thèse, Université de Paul Sabatier, Toulouse III.
- Truche, L., G. Berger, C. Destrigneville, D. Guillaume and E. Giffaut (2010). Kinetics of pyrite to pyrrhotite reduction by hydrogen in calcite buffered solutions between 90 and 180 °C: Implications for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (10), 2894-2914.
- Ure, A. M. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Science of The Total Environment* 178 (1-3), 3-10.
- Usero, J., M. Gamero, J. Morillo and I. Gracia (1998). Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environment International* 24 (4), 487-496.
- Valls, S. and E. Vázquez (2001). Accelerated carbonatation of sewage sludge-cement-sand mortars and its environmental impact. *Cement and Concrete Research* 31 (9), 1271-1276.
- van der Sloot, H. A. (1996). Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management* 16 (1-3), 65-81.
- van der Sloot, H. A., L. Heasman and P. Quevauviller (1997). *Harmonization of leaching / extraction tests*. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas.

- van der Sloot, H. A., A. van Zomeren, J. J. Dijkstra, J. C. L. Meeussen, R. N. J. Comans and H. Scharff (2005). *Prediction of the leaching behaviour of waste mixtures by chemical speciation modelling based on a limited set of key parameters*. 10ème édition du Congrès International Waste Management and Landfill Symposium, 3-7 octobre 2005, Sardinia, Italie.
- Van Gerven, T., G. Cornelis, E. Vandoren and C. Vandecasteele (2007). Effects of carbonation and leaching on porosity in cement-bound waste. *Waste Management* 27 (7), 977-985.
- Vinot, I. (2004). *Impact des rejets de cuivre et zinc en milieu aquatique : Circulation, Spéciation, Biodisponibilité, Bioaccumulation, Transfert et Toxicité*. Thèse, Université de Metz.
- Vu, N. T. (2011). *Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : Approche expérimentale et probabiliste*. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Wasay, S. A. (1998). *Bioremediation of soils polluted by heavy metals using organic acids*. Thèse, Université McGill, Montréal, Québec.
- Watteau, F. (1990). *Production de sidérophores dans des sols acides et calcimagnésiques et altération de minéraux (oxyhydroxydes, silicates) par des champignons ectomycorhiziens*. Thèse, Université de Nancy I.
- Wen, X. and H. E. Allen (1999). Mobilization of heavy metals from Le An River sediment. *The Science of The Total Environment* 227 (2-3), 101-108.
- Wilkin, R. T. and H. L. Barnes (1997 a). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (2), 323-339.
- Wolery, T. J. (1992). *EQ3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous systems : Package Overview and installation guide (Version 7.0)*. Lawrence Livermore National Laboratory. Livermore, California.
- Wu, J., L. J. West and D. I. Stewart (2002). Effect of humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil. *Journal of Hazardous Materials* 94 (3), 223-238.
- Yin, Y., C. A. Impellitteri, S.-J. You and H. E. Allen (2002). The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of The Total Environment* 287 (1-2), 107-119.
- Zhao, H. (2011). *Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC*. Thèse, Université du Sud Toulon - Var.
- Zhou, Y. (2009). *Évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments*. Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université de Lille I, UMR Géosystèmes.
- Zhu, C. and G. M. Anderson (2002). *Environmental applications of geochemical modeling*. Cambridge University Press.

Annexes

Incertitudes de mesure du SARM

Limites de détermination* et incertitudes**

(Mars 2010)

Dosage des éléments traces

	>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm		>50 ppm	>10 ppm	>1 ppm	>0,1 ppm	>0,01 ppm	* Limites déterm. ppm
As	<5%	<10%	**			1,10	Mo		<5%	<10%	**		0,30
Ba	<5%	<10%	**			1,50	Nb		<5%	<10%	<15%	**	0,06
Be	<5%	<10%	**			0,40	Nd			<5%	<10%	**	0,03
Bi		<5%	<10%	**		0,10	Ni	<5%	**				4,50
Cd		<5%	<15%	**		0,12	Pb		<5%	<10%	**		0,90
Ce		<5%	<10%	**		0,10	Pr			<5%	<10%	**	0,008
Co	<5%	<10%	<15%	**		0,35	Rb		<5%	<10%	**		0,30
Cr	<5%	<10%	**			4,00	Sb		<5%	<10%	**		0,10
Cs		<5%	<10%	**		0,15	Sm			<5%	<10%	**	0,007
Cu	<5%	<10%	**			4,50	Sn	<5%	<10%	<15%	**		0,40
Dy			<5%	<10%	<15%	0,007	Sr	<5%	<10%	**			1,40
Er			<5%	<10%	**	0,003	Ta		<5%	<10%	<15%	**	0,015
Eu				<5%	<10%	0,004	Tb			<5%	10%		0,004
Ga		<5%	<8%	**		0,20	Th		<5%	<10%	<15%	**	0,02
Gd				<5%	<10%	0,02	Tm			<5%	<10%	**	0,005
Ge		<5%	<8%	**		0,11	U	<5%	<10%		<15%	**	0,03
Hf		<5%	<10%	<15%	**	0,030	V	<5%	<10%	**			0,45
Ho			<5%	<10%	**	0,001	W	<5%	<10%	<15%	**		0,20
In			<5%	**		0,10	Y		<5%	**			0,40
La			<5%	<10%	**	0,06	Yb			<5%	<10%	**	0,003
Lu				<5%	<10%	0,001	Zn	<10%	**				14,00
							Zr	<8%	<15%	**			0,80

Dosage des éléments majeurs

Oxydes %	>10%	>5%	>1%	>0,5%	>0,1%	>0,05%	>0,01%	>0,005%	* Limites déterm. %
SiO ₂	<1%			<10%	**				0,5
Al ₂ O ₃	<1%			<10%		**			0,02
Fe ₂ O ₃			<2%		<5%	<15%	**		0,01
MnO			<1%		<5%	<10%	**		0,0005
MgO		<2%	<5%			<10%	**		0,02
CaO		<2%		<5%	<10%	**			0,035
Na ₂ O		<2%			<15%	**			0,03
K ₂ O		<2%		<5%	<10%	<15%	**		0,01
TiO ₂				<5%		<10%		**	0,001
P ₂ O ₅			<5%		<10%	**			0,05

* La limite de détermination est calculée comme étant 6 fois l'écart type relatif sur 100 mesures de blancs de préparation.

** L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante (>25 %) sur une plage de concentration située entre la limite de détermination et la plus faible concentration pour laquelle un pourcentage d'erreur est indiqué.

Pour certains éléments traces, cette incertitude peut être réduite de façon significative à l'aide d'une chromatographie liquide avant passage à l'ICP-MS. Ces analyses particulières doivent faire l'objet d'une entente préalable avec le Service d'Analyse.

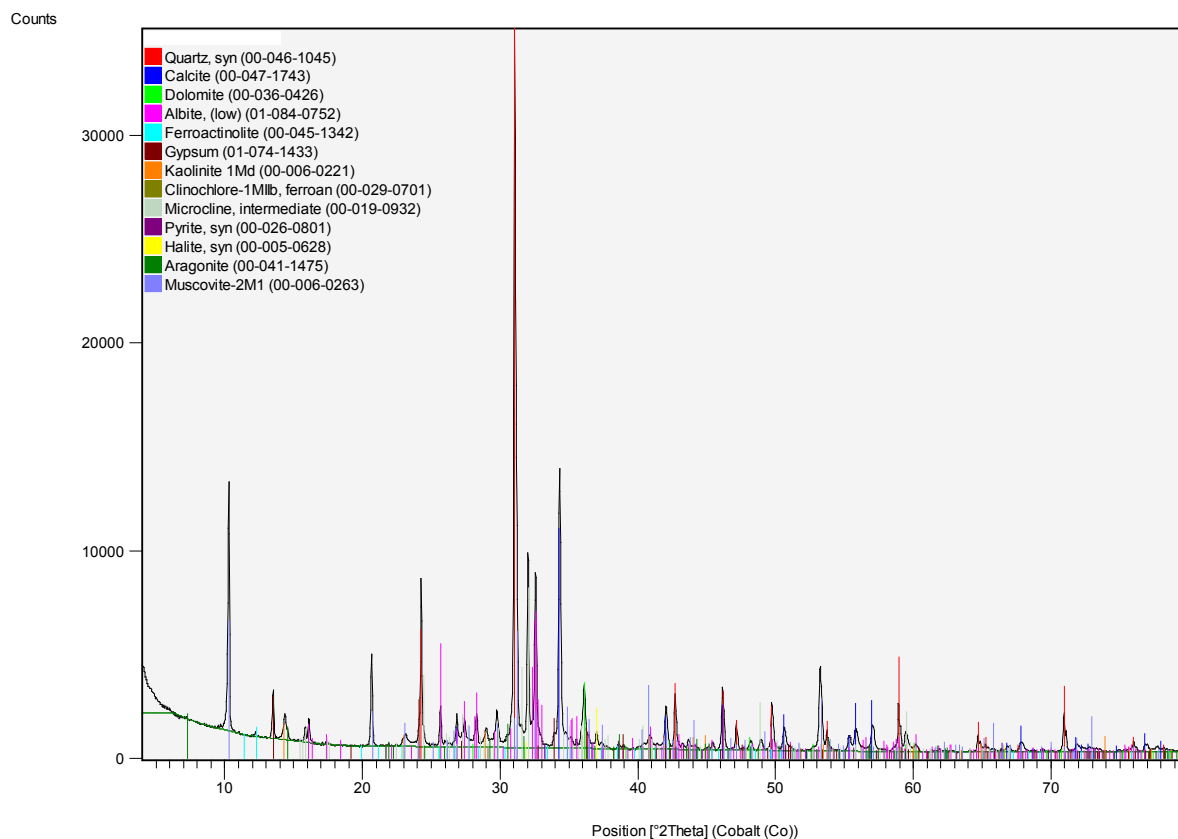
Calculs effectués pour 5 matériaux géochimiques de référence en analyse de routine sur une période de 12 mois (n = 300 par matériau).

SARM

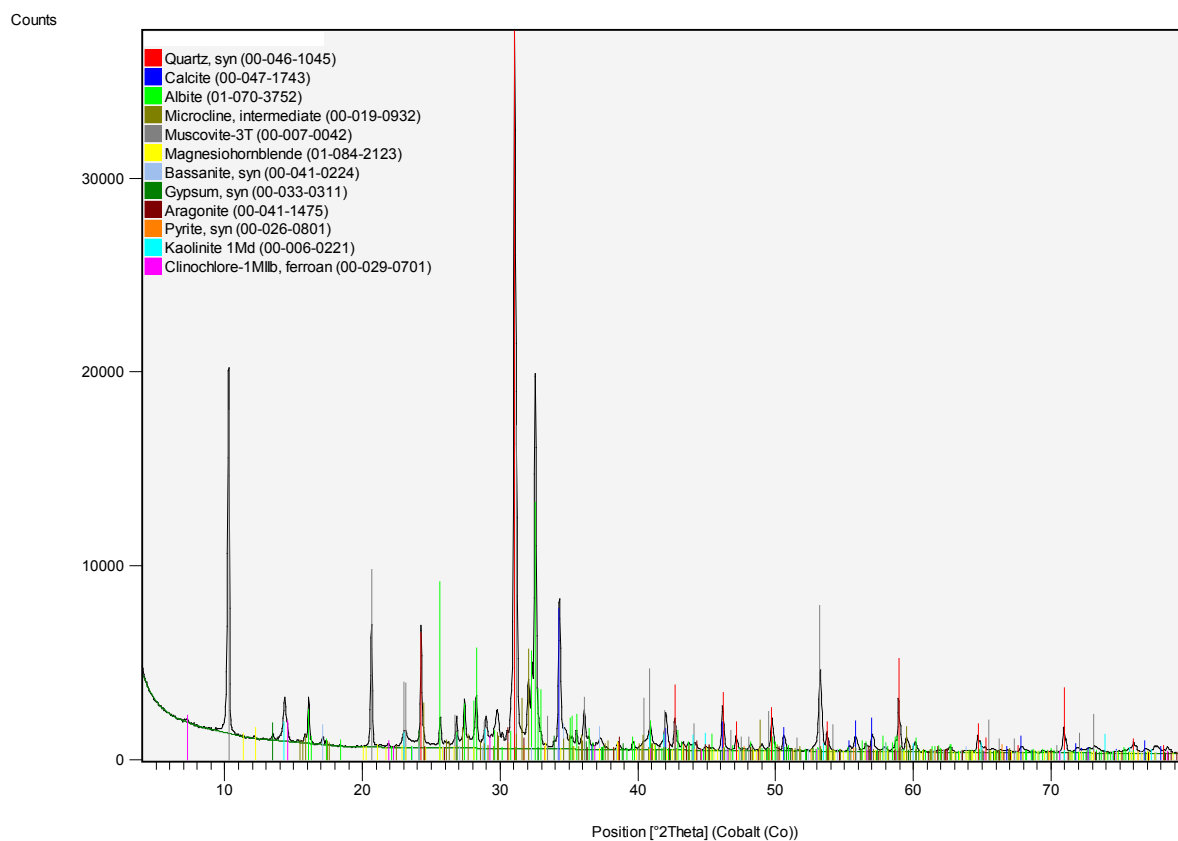
CRPG-CNRS : 15 rue Notre Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

Tél : 33 (0)3 83 59 42 41 ; Fax : 33 (0)3 83 51 17 98

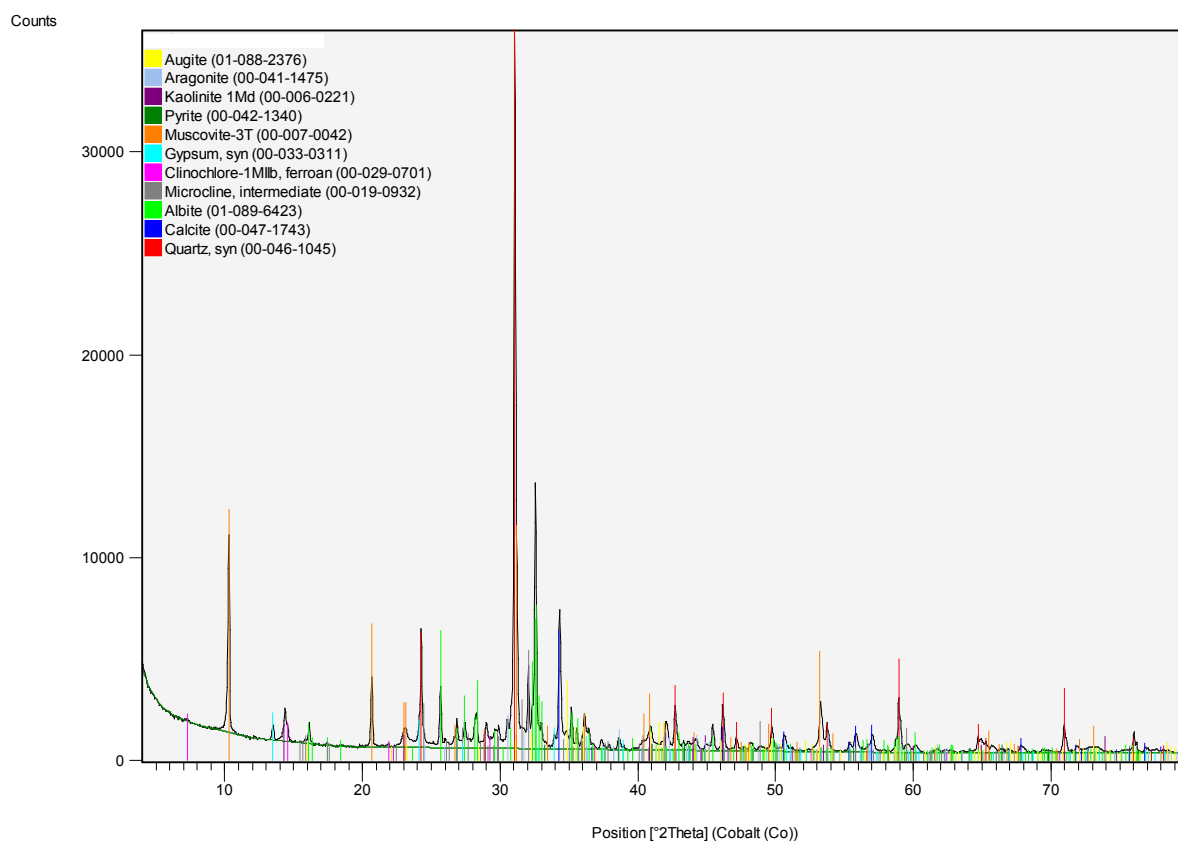
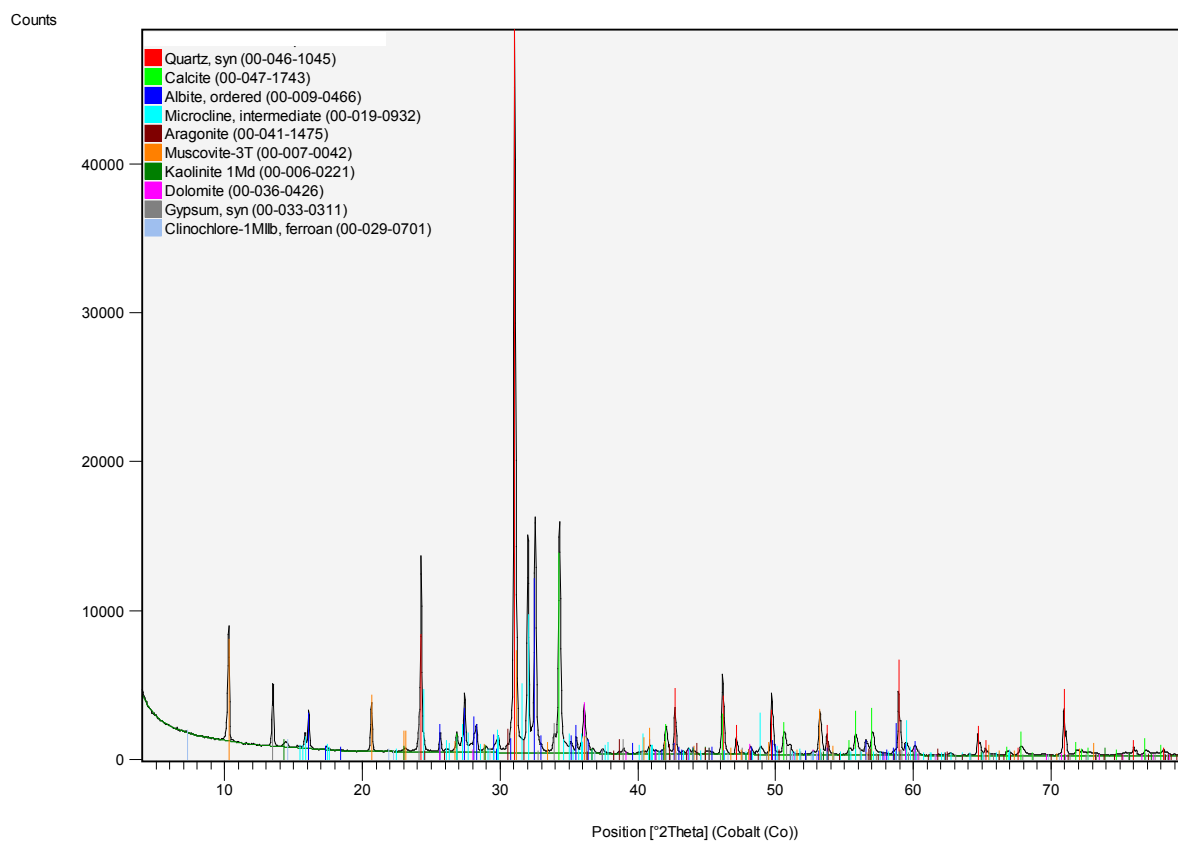
Sédiment brut – fraction 0 – 20 mm

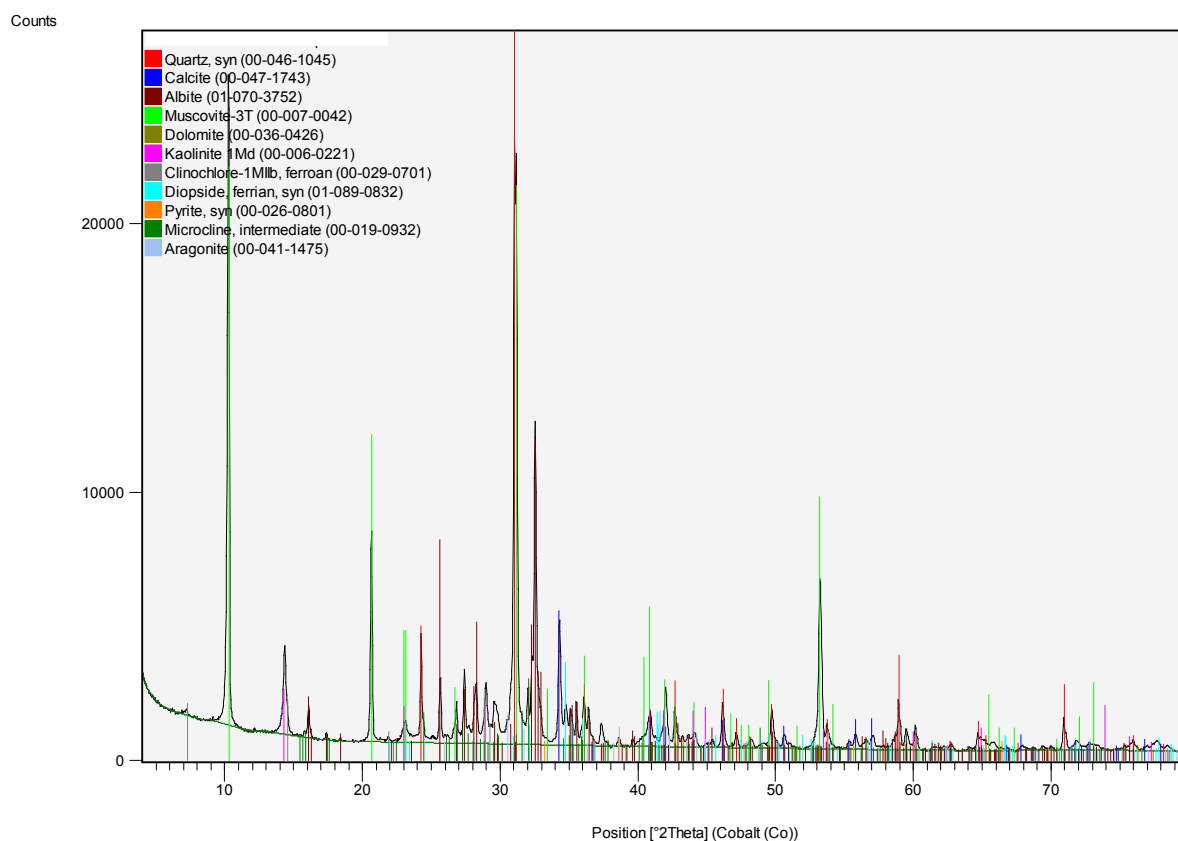
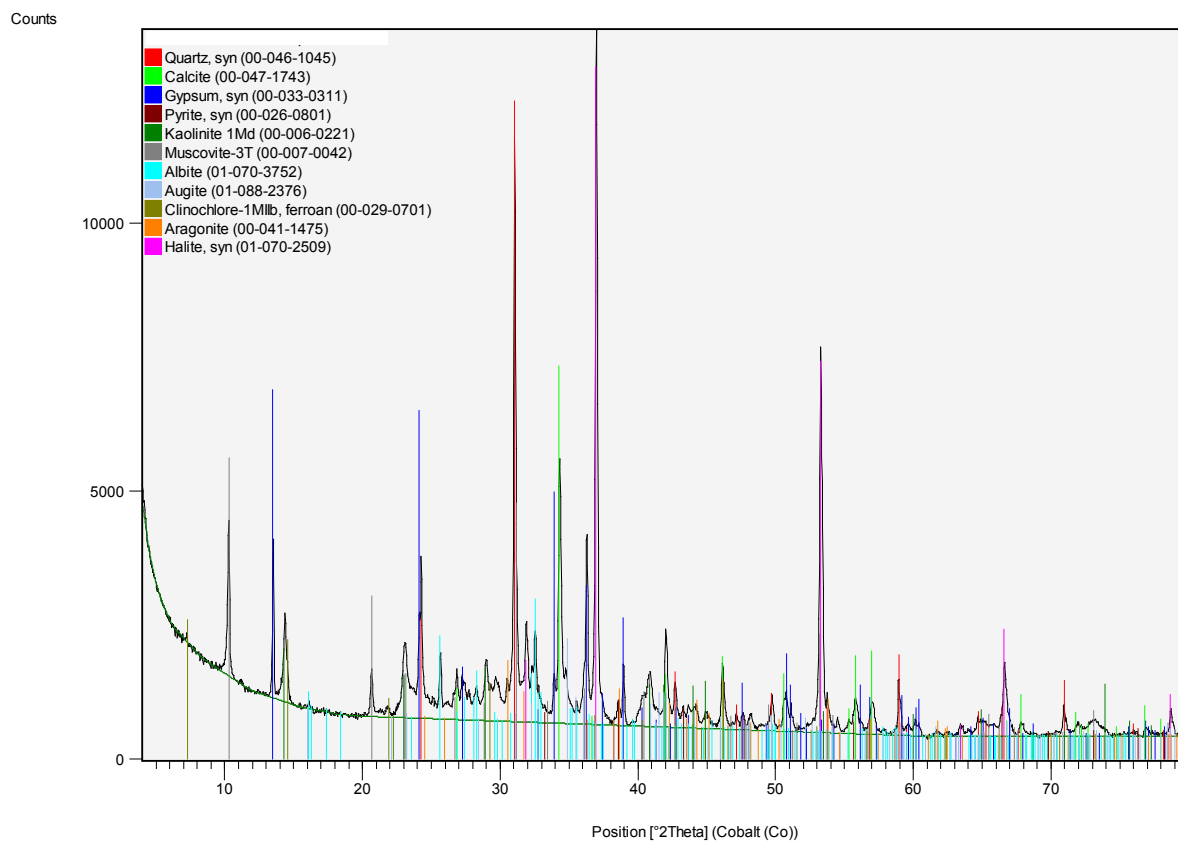


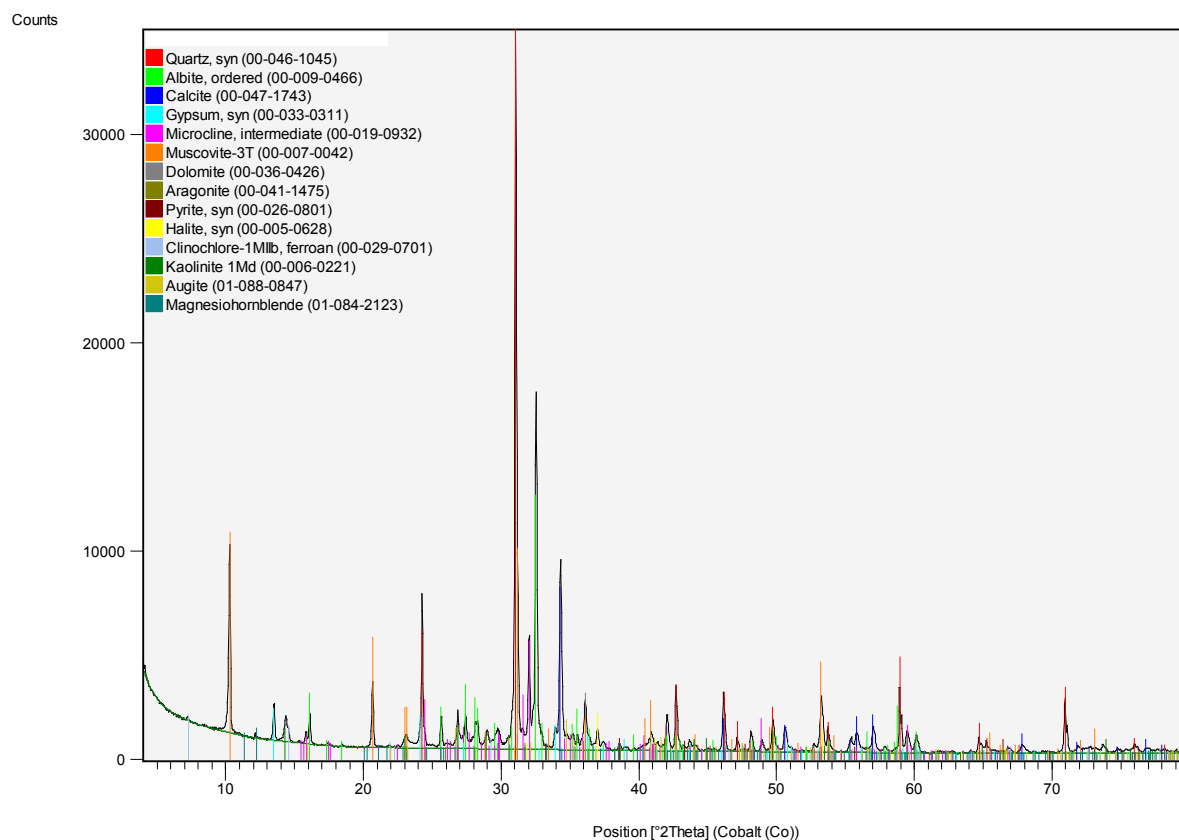
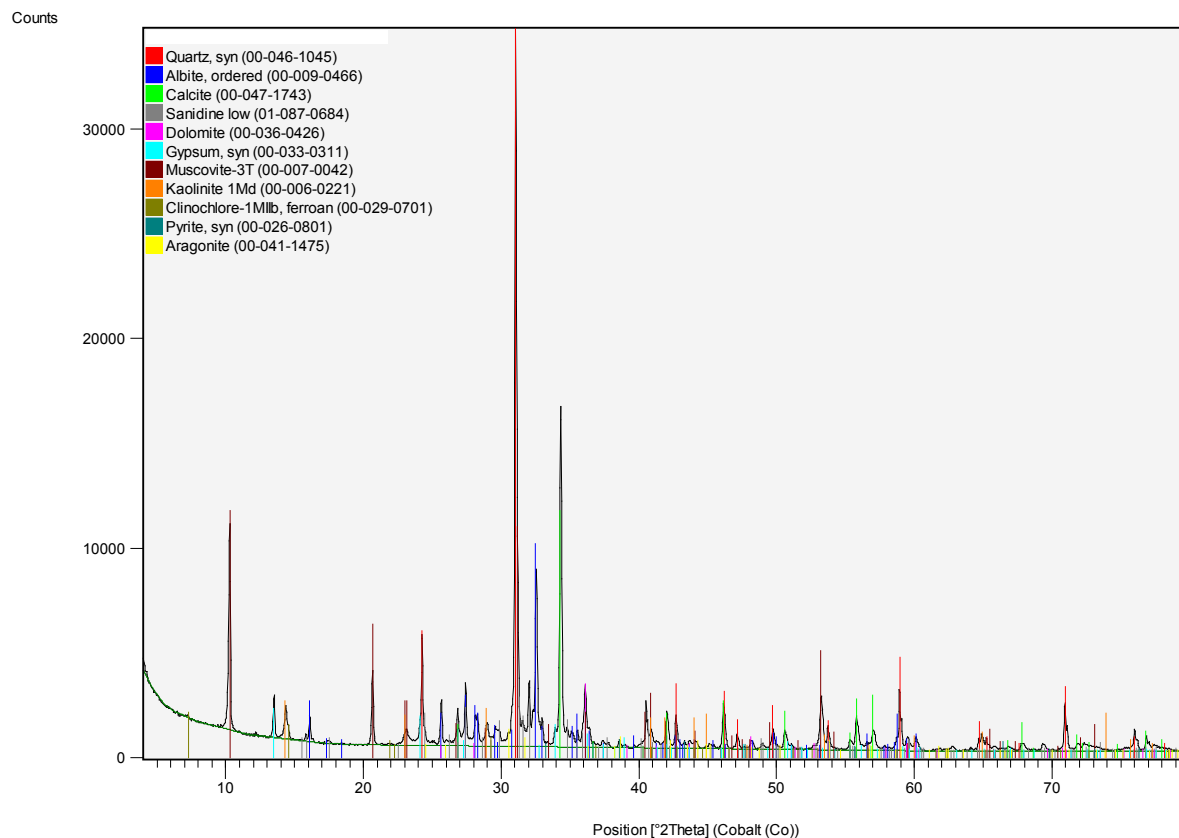
Sédiment brut – fraction 0 - 2 mm



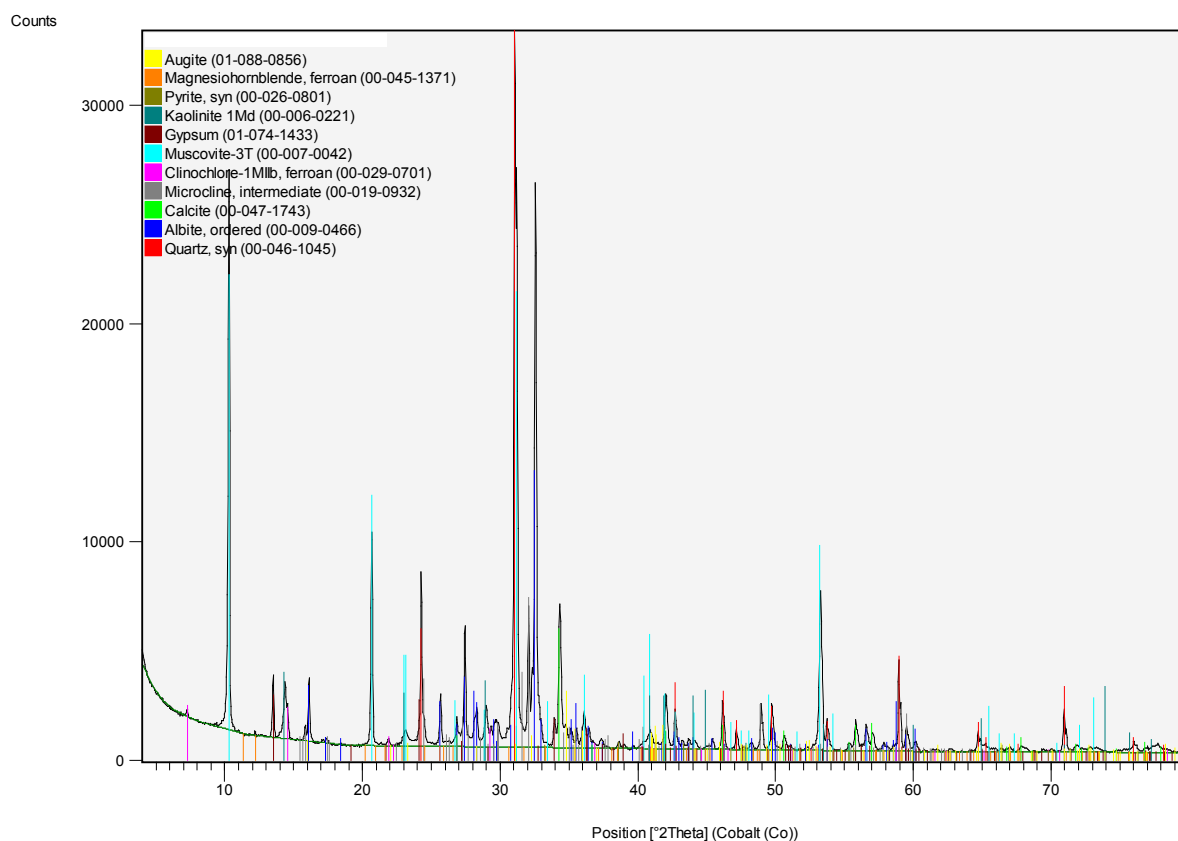
Sédiment brut – fraction 0 – 1 mm

Sédiment brut – fraction 160 μm – 1 mm

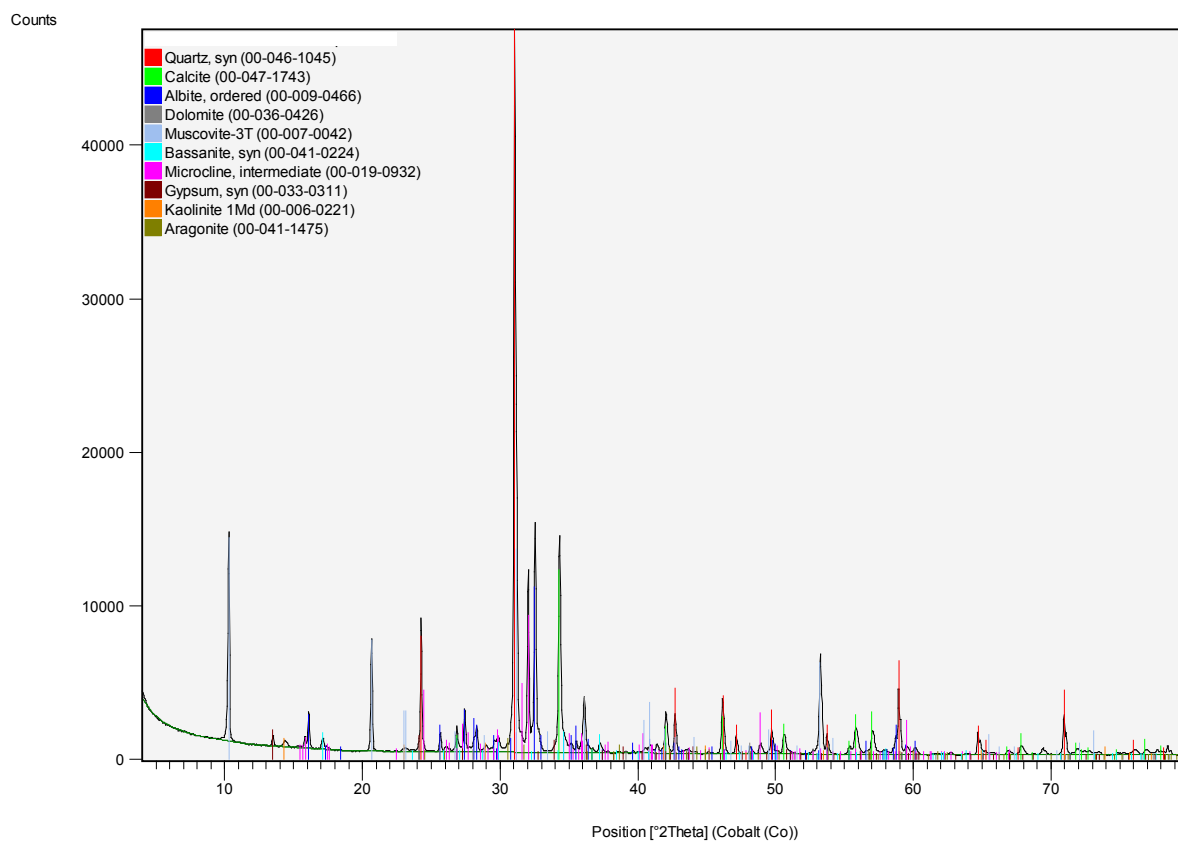
Sédiment brut – fraction 40 - 160 μm Sédiment brut – fraction 0 - 40 μm 

Sédiment AR – fraction 0 - 20 mm**Sédiment AR – fraction 0 - 2 mm**

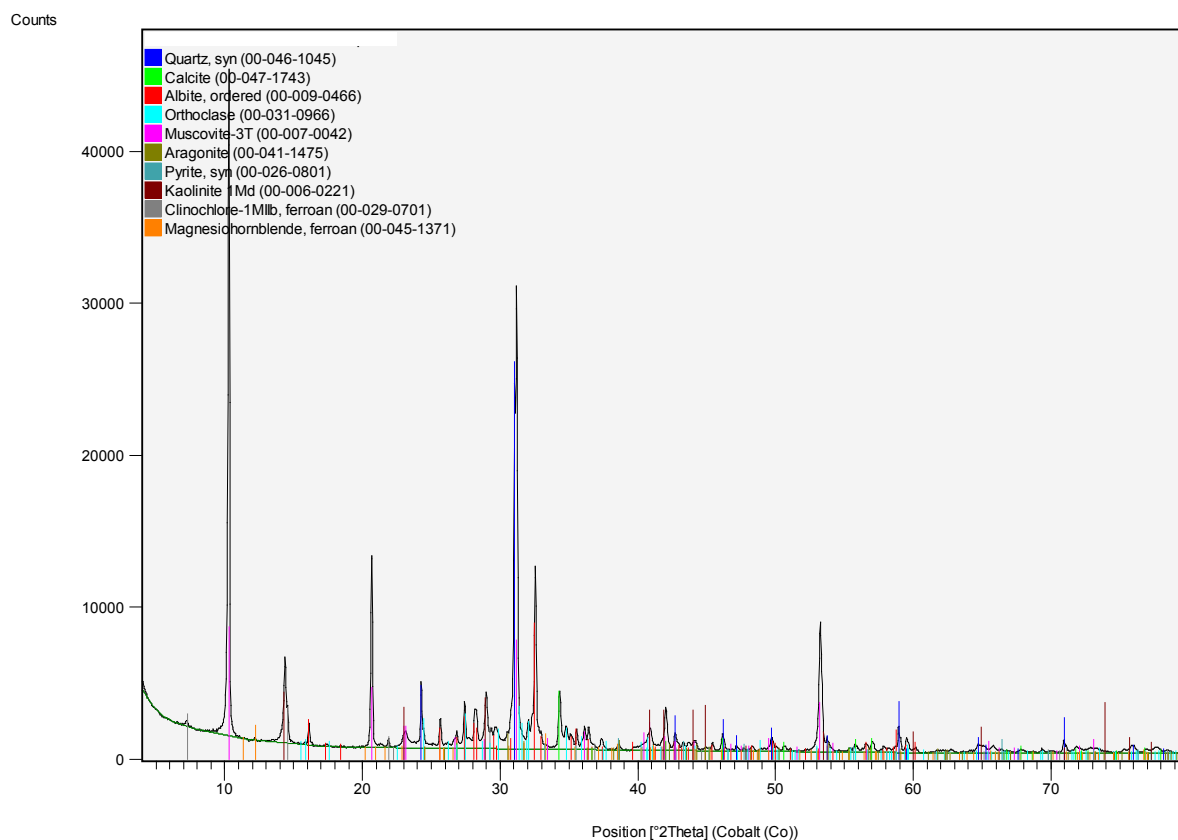
Sédiment AR – fraction 0 - 1 mm



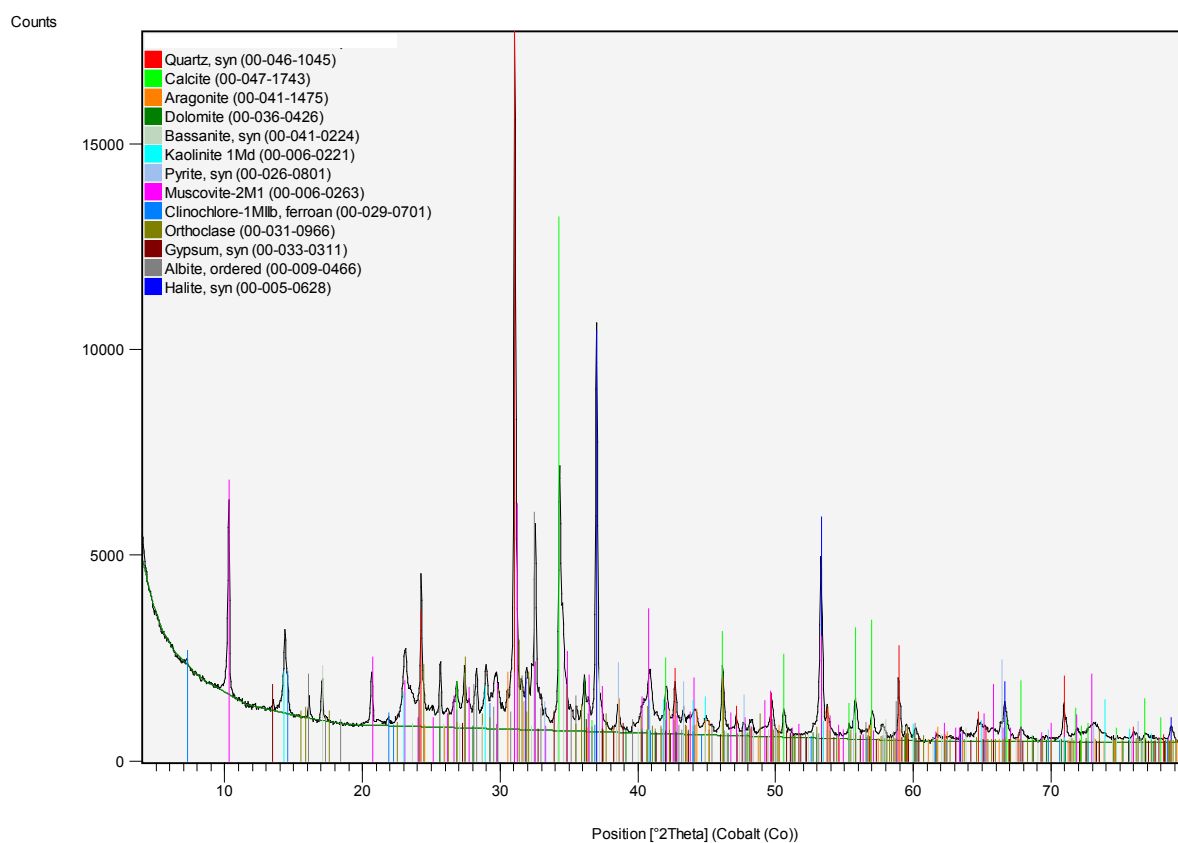
Sédiment AR – fraction 160 µm - 1 mm



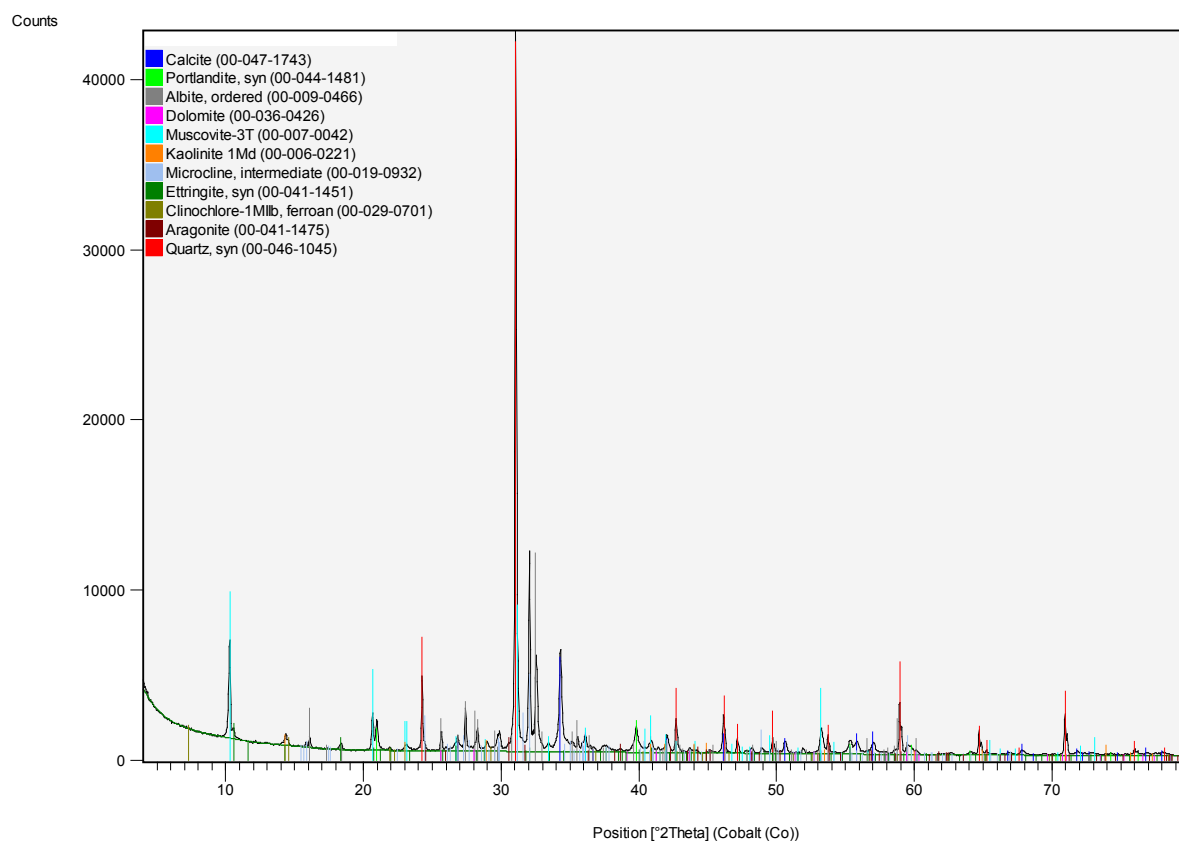
Sédiment AR – fraction 40 µm - 160 µm



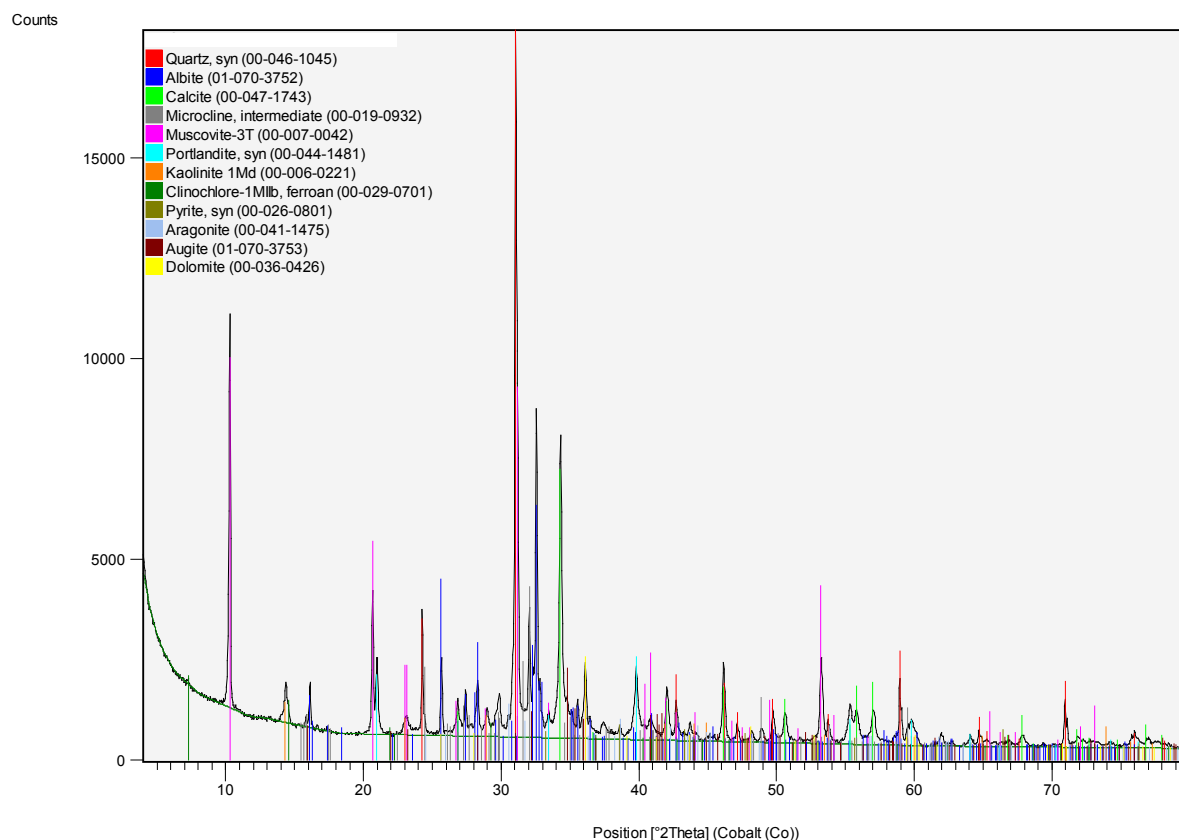
Sédiment AR – fraction 0 - 40 µm



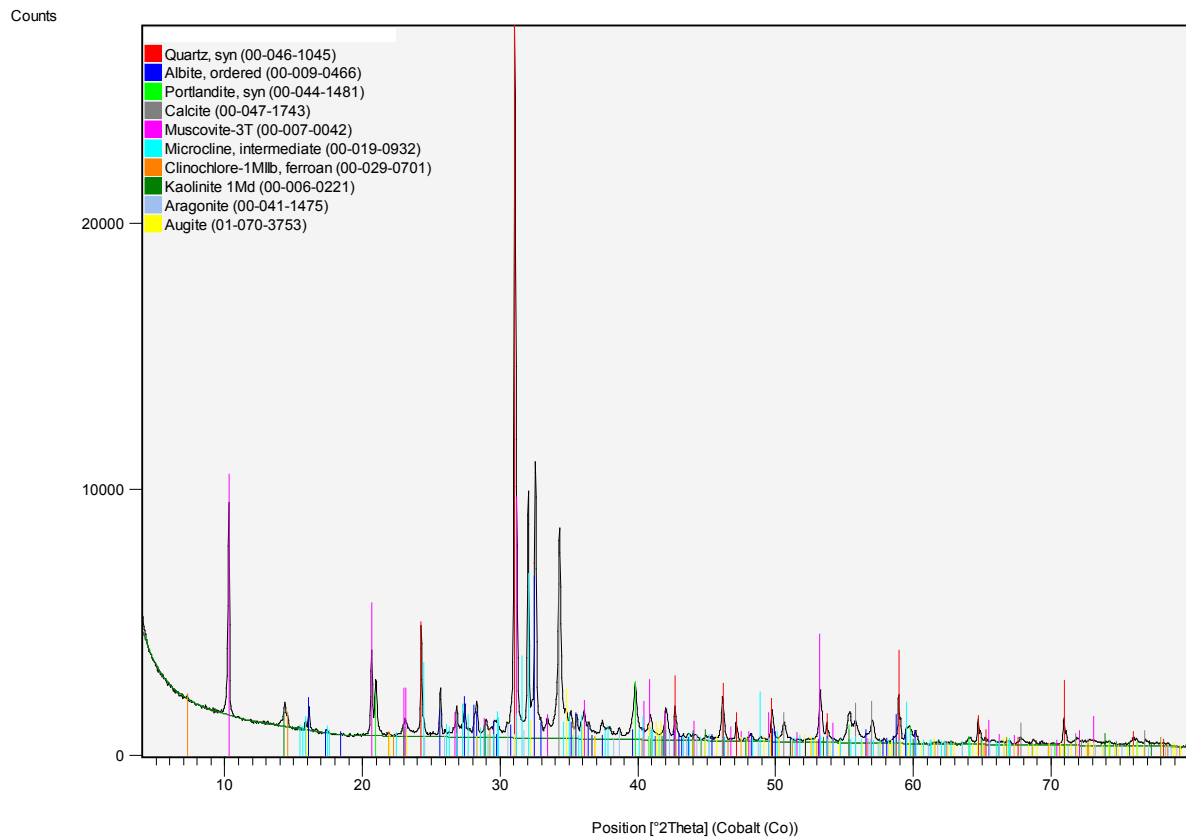
Sédiment traité – fraction 0 - 20 mm



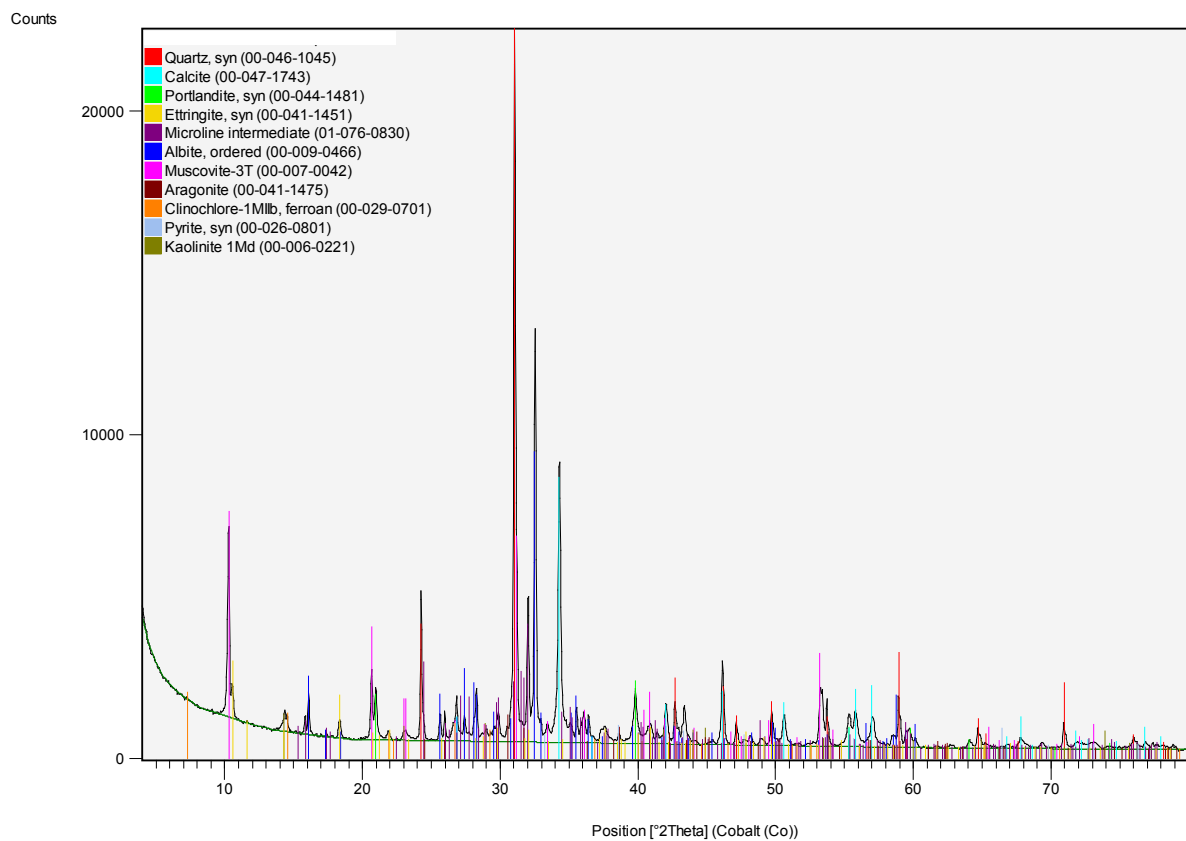
Sédiment traité – fraction 0 - 2 mm



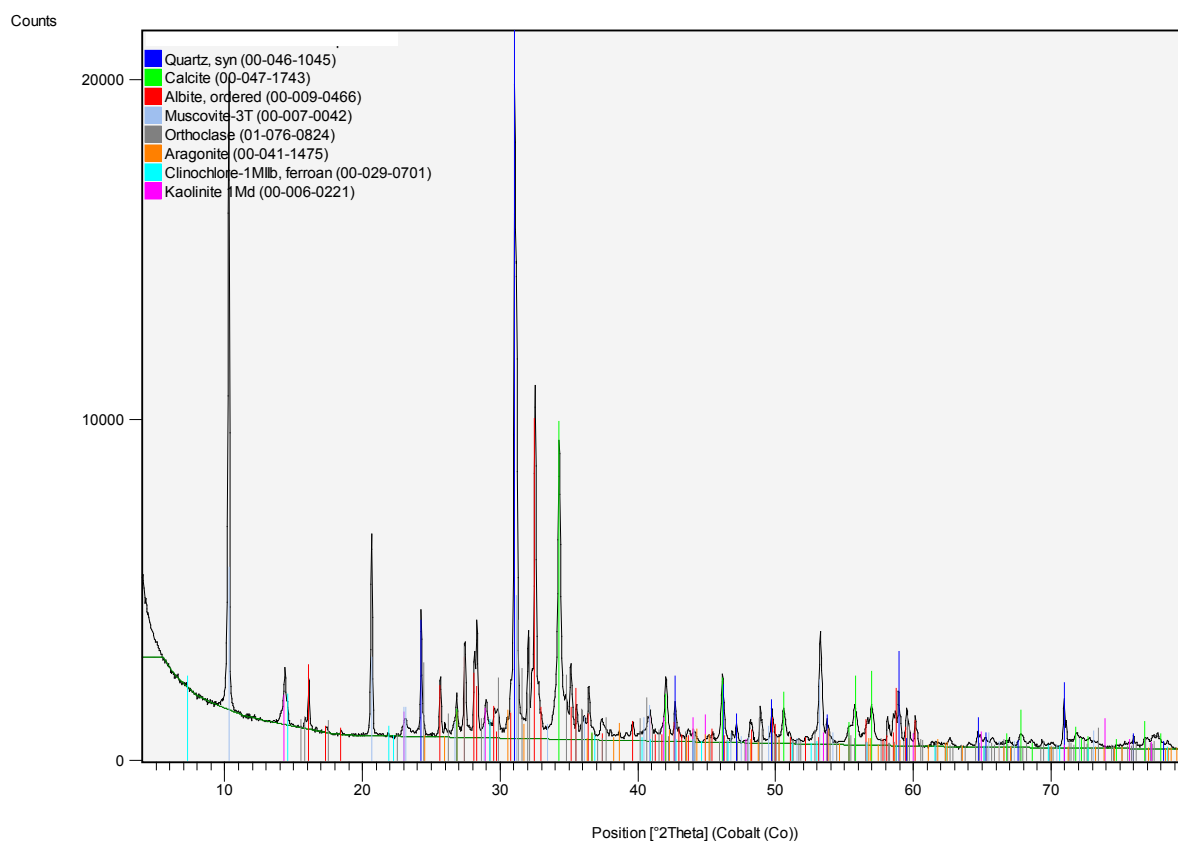
Sédiment traité – fraction 0 - 1 mm



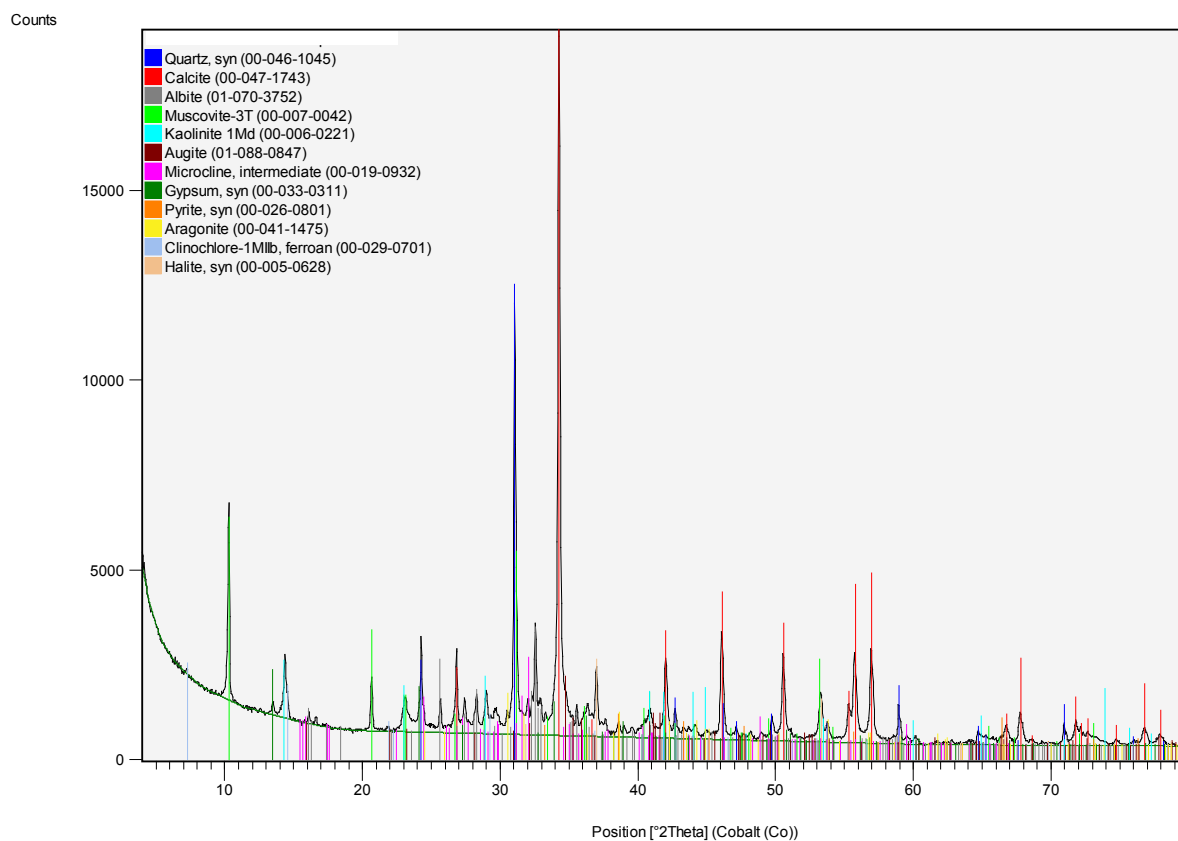
Sédiment traité – fraction 160 µm - 1 mm



Sédiment traité – fraction 40 µm - 160 µm



Sédiment traité – fraction 0 - 40 µm



Résultats du test ANC du sédiment AR

L/S exp	Qté H ⁺ aj. exp. (mmol/g)	pH exp	Eh (mV)	Cond. (mS)	CT mg/L	CIT mg/L	COD mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Ca mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Pb mg/L	S mg/L	Zn mg/L
10,000	-2,50	12,48	263,33	36,27	168,00	39,73	128,27	648,00	1894,00	68,80	17,67	0,63	0,27	767,67	0,61
10,000	-1,00	12,50	197,67	15,13	147,00	16,90	130,10	680,33	1873,33	119,33	7,89	0,03	0,04	599,67	0,08
10,001	-0,50	12,07	275,33	7,27	72,83	8,04	64,79	669,67	1947,33	185,67	3,19	0,01	<LD	726,33	0,02
10,000	-0,20	10,49	453,33	4,75	32,42	2,13	30,29	938,67	2905,00	601,67	0,48	<LD	<LD	1024,67	0,00
10,001	0,00	7,74	673,33	2,97	23,60	3,57	20,03	699,00	1727,00	359,67	0,17	0,02	<LD	404,00	0,29
10,090	0,64	6,43	667,67	7,66	58,87	45,33	13,53	692,33	867,33	1145,00	0,96	0,03	<LD	278,67	13,30
10,023	3,00	5,73	608,00	20,87	93,77	77,63	16,13	723,00	860,33	3034,67	7,63	0,51	0,03	310,33	48,77
10,000	4,00	4,94	168,67	24,50	72,20	48,77	23,43	689,33	1127,33	7484,00	28,07	5,80	<LD	402,00	62,20
10,000	5,00	3,25	814,67	31,00	40,73	13,63	27,10	696,33	1246,00	8877,00	70,93	49,80	4,72	432,33	67,63
10,019	6,00	1,06	881,33	44,00	98,77	16,93	81,83	628,33	1456,00	8624,00	87,07	339,67	13,80	543,33	66,17
10,002	8,00	0,52	1018,00	75,03	176,33	12,23	164,11	659,33	2308,67	9563,00	95,80	652,33	16,67	862,33	72,33

Résultats du test ANC du sédiment traité

Annexe III

L/S exp	Qté H ⁺ aj. exp. (mmol/g)	pH exp	Eh (mV)	Cond. (mS)	CT mg/L	CIT mg/L	COD mg/L	Cl mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Ca mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Pb mg/L	S mg/L	Zn mg/L
10,00	-0,50	12,51	258,00	12,00	229,00	4,39	229,00	464,00	24,00	206,33	2,28	0,02	0,09	20,80	0,02
10,00	-1,00	12,59	118,00	18,40	247,33	5,03	247,33	445,00	40,77	93,27	2,59	0,03	0,15	27,67	0,05
10,00	-2,00	12,61	103,00	33,50	270,67	19,70	250,97	480,33	64,80	99,43	2,98	0,04	0,32	36,87	0,16
10,00	-4,00	12,62	82,00	52,00	269,67	11,25	269,67	475,67	107,33	58,40	3,64	0,05	0,82	52,70	0,67
10,002	0,00	12,40	448,00	3,18	112,03	1,85	110,18	384,00	117,00	236,00	2,70	0,01	<LD	58,73	<LD
10,013	0,47	12,41	368,00	11,22	154,00	1,43	152,57	399,00	21,07	1430,00	2,40	0,01	0,03	28,93	0,01
10,030	1,18	12,08	328,00	13,95	154,00	1,17	152,83	426,33	44,47	2636,67	2,71	0,01	0,02	43,07	0,01
10,052	2,10	11,25	328,00	16,20	150,00	0,81	149,19	512,00	284,00	4120,00	4,10	0,01	0,01	144,00	0,00
10,065	2,63	10,82	348,00	19,85	191,67	1,36	190,31	457,67	698,00	5433,33	5,44	0,02	<LD	373,00	0,00
10,067	2,71	10,77	348,00	20,63	194,00	0,96	193,04	539,00	746,00	5690,00	5,99	0,02	0,02	388,00	<LD
10,080	3,20	10,41	358,00	22,70	194,00	3,28	190,72	496,00	948,00	6080,00	5,64	0,02	<LD	373,00	0,01
10,084	3,51	6,48	658,00	18,43	378,33	148,00	230,33	436,67	846,67	6454,67	6,74	0,28	<LD	572,00	4,79
10,118	4,78	6,96	398,00	31,77	454,00	164,00	290,00	488,33	1308,67	9150,00	8,25	0,20	<LD	629,00	3,79
10,155	6,41	6,47	443,00	39,25	510,50	300,00	210,50	490,50	1445,50	11750,00	9,28	1,20	<LD	678,00	30,55
10,172	7,04	5,93	419,50	42,10	554,50	192,00	362,50	484,50	1167,00	12850,00	9,94	1,41	<LD	573,00	38,90
10,193	7,56	5,85	498,00	42,60	440,50	202,00	238,50	483,00	1410,00	13500,00	14,00	6,42	<LD	384,50	46,90
10,197	8,11	4,48	448,00	46,10	185,00	0,72	184,28	467,00	808,00	14300,00	44,40	52,30	1,11	406,00	60,30
10,208	8,61	4,15	498,00	46,80	355,50	120,00	235,50	489,00	815,00	14900,00	55,20	55,95	2,69	372,00	62,60
10,219	9,03	3,08	612,00	na	208,00	0,00	208,00	459,00	1031,00	15300,00	74,90	143,00	11,70	500,00	58,40
10,238	9,66	1,45	715,00	na	476,00	25,00	451,00	476,00	1276,00	14800,00	87,20	471,00	22,70	578,00	68,30

na : non analysé

LD : Limite de Détection

Résultats du test ANC du sédiment carbonaté

L/S exp	Qté H ⁺ aj. exp. (mmol/g)	pH exp	Eh (mV)	Cond. (mS)	CT mg/L	CIT mg/L	COD mg/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Ca mg/L	Cu mg/L	Fe mg/L	Pb mg/L	S mg/L	Zn mg/L
10,000	-2,50	12,61	108,33	32,33	534,00	120,33	413,67	462,00	1262,67	6,65	7,83	0,34	<LD	495,33	0,07
10,000	-1,00	12,32	143,33	11,60	490,00	73,23	416,77	460,33	1214,67	10,03	6,72	0,49	<LD	459,33	0,04
10,000	-0,50	11,67	110,00	5,12	336,33	18,10	318,23	457,00	1155,33	31,37	4,89	0,14	<LD	445,67	0,01
10,000	0,00	7,70	196,67	2,84	265,33	10,70	265,33	434,00	1089,00	465,33	5,11	0,04	<LD	412,67	0,06
10,000	0,50	6,94	251,33	6,11	370,00	119,67	250,33	450,33	1146,67	1773,33	5,18	0,10	<LD	432,67	0,40
10,000	3,00	6,82	272,00	19,50	456,50	162,00	294,50	447,50	1276,50	6830,00	8,77	0,52	<LD	479,50	1,76
10,000	6,00	5,66	195,50	30,80	405,50	133,00	272,50	461,50	1190,00	13075,00	12,70	1,41	<LD	447,50	40,25
10,000	8,00	3,04	422,00	40,40	297,00	6,52	297,00	484,50	1198,50	14425,00	76,20	171,50	12,55	435,50	68,80

Résultats du test de dissolution sélective du sédiment traité

<i>Qté H⁺ aj. exp. (mmol/g)</i>	<i>pH exp</i>	<i>Cond. (mS)</i>	<i>SO₄²⁻ mg/L</i>	<i>Si mg/L</i>
0	12,32	9,5	12,0	0,444
0,1	12,23	10,2	19,3	0,628
0,2	12,19	11,1	20,5	1,00
0,4	12,06	13,2	21,6	0,872
0,8	11,63	16,1	24,3	1,32
1,2	11,15	19,7	66,8	3,23
1,6	10,77	23,6	258	5,15
2	10,39	26,5	1030	5,81
2,4	10,19	29	1590	5,50
2,8	9,52	30,8	na	na
4	8,11	41,7	na	na

Matrices de Corrélations

Afin d'exploiter les résultats plus aisément, un code couleur a été établi. Pour une transitive de corrélation comprise entre 0,8 et 1 (entre 64 et 100 %) on parlera de forte corrélation, lorsqu'elle est comprise entre 0,6 et 0,8 (entre 36 et 64 %) d'assez bonne corrélation et pour finir entre 0,5 et 0,6 (entre 25 et 36 %) d'affinité.

Sédiment AR

	pH	Eh	Cond.	CT	COD	Cl-	SO4 ²⁻	Ca	Fe	S	Cu	Pb	Zn
pH	1.00												
Eh	-0.80	1.00											
Cond.	-0.64	0.53	1.00										
CT	0.01	-0.04	0.69	1.00									
COD	0.05	0.04	0.67	0.90	1.00								
Cl-	0.27	-0.13	-0.45	-0.49	-0.40	1.00							
SO4 ²⁻	0.34	-0.08	0.09	0.16	0.47	0.49	1.00						
Ca	-0.90	0.59	0.75	0.13	0.12	-0.30	-0.22	1.00					
Fe	-0.69	0.70	0.88	0.51	0.61	-0.31	0.25	0.68	1.00				
S	0.29	-0.10	0.25	0.33	0.57	0.41	0.95	-0.11	0.33	1.00			
Cu	-0.80	0.68	0.88	0.35	0.43	-0.40	0.01	0.91	0.84	0.12	1.00		
Pb	-0.76	0.75	0.87	0.42	0.53	-0.35	0.16	0.77	0.96	0.25	0.93	1.00	
Zn	-0.91	0.57	0.71	0.14	0.03	-0.31	-0.37	0.97	0.61	-0.25	0.83	0.69	1.00

Sédiment traité

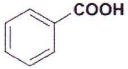

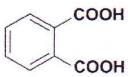
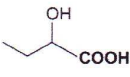
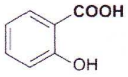
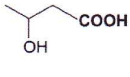
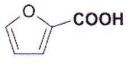
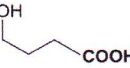

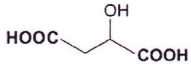
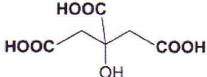
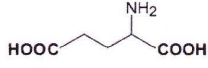
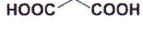
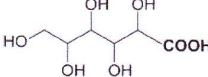

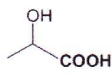
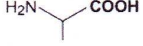
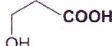
	pH	Eh	Cond.	CT	COD	Cl-	SO4 ²⁻	Ca	Fe	S	Cu	Pb	Zn
pH	1.00												
Eh	-0.81	1.00											
Cond.	-0.71	0.24	1.00										
CT	-0.61	0.36	0.58	1.00									
COD	-0.53	0.22	0.62	0.76	1.00								
Cl-	-0.25	-0.07	0.44	0.34	0.32	1.00							
SO4 ²⁻	-0.82	0.67	0.58	0.73	0.46	0.46	1.00						
Ca	-0.96	0.74	0.71	0.57	0.41	0.36	0.86	1.00					
Fe	-0.62	0.57	0.46	0.28	0.64	0.05	0.34	0.48	1.00				
S	-0.82	0.70	0.51	0.70	0.45	0.41	0.95	0.82	0.33	1.00			
Cu	-0.82	0.65	0.65	0.23	0.45	0.11	0.45	0.74	0.84	0.44	1.00		
Pb	-0.62	0.56	0.48	0.24	0.60	0.04	0.33	0.48	0.98	0.33	0.87	1.00	
Zn	-0.91	0.65	0.77	0.47	0.46	0.19	0.62	0.90	0.62	0.55	0.87	0.62	1.00

Sédiment carbonaté

	pH	Eh	Cond.	CT	COD	Cl-	SO4 ²⁻	Ca	Fe	S	Cu	Pb	Zn
pH	1.00												
Eh	-0.89	1.00											
Cond.	-0.39	0.44	1.00										
CT	0.56	-0.45	0.26	1.00									
COD	0.76	-0.50	0.19	0.73	1.00								
Cl-	-0.24	0.42	0.78	0.10	0.29	1.00							
SO4 ²⁻	0.16	0.03	0.59	0.81	0.55	0.39	1.00						
Ca	-0.84	0.74	0.73	-0.23	-0.41	0.58	0.20	1.00					
Fe	-0.62	0.82	0.62	-0.41	-0.12	0.76	0.05	0.66	1.00				
S	0.47	-0.32	0.41	0.91	0.68	0.20	0.93	-0.11	-0.24	1.00			
Cu	-0.65	0.82	0.68	-0.37	-0.12	0.79	0.10	0.72	1.00	-0.20	1.00		
Pb	-0.62	0.82	0.61	-0.42	-0.12	0.76	0.05	0.65	1.00	-0.24	0.99	1.00	
Zn	-0.74	0.73	0.75	-0.35	-0.26	0.77	0.05	0.91	0.85	-0.24	0.89	0.85	1.00

Constantes d'équilibre d'adsorption du cuivre (K_{Cu}) d'après (Manceau et Matynia, 2010)

Table 1
Stability constants of CuL complexes with carboxylate organic molecules ($I = 0.1$ M; Smith and Martell, 2004).

Compound	Structure	$\text{Log}_{10} K$	Compound	Structure	$\text{Log}_{10} K$
Benzoate		1.60	Butanoate		1.70
Phthalate		3.22	2-Hydroxybutanoate (α -OH)		2.66 ^a
Salicylate		2.22	3-Hydroxybutanoate (β -OH)		1.82 ^a
Furanate		1.10	4-Hydroxybutanoate (γ -OH)		1.52 ^a
Oxalate		4.85	Malate		3.63
Citrate		3.70	Glutamate		8.32
Malonate		5.04	Gluconate		2.51
Succinate		2.70	Lactate (α -OH)		2.59 ^a
Alanine		8.11	Lactate (β -OH)		1.83 ^a

^a $I = 2.0$ M. Catechol is not considered as a likely ligand because it has no carboxyl and two phenolic hydroxyls, which are unreactive at acidic and neutral pH ($\text{p}K_a = 9.3$ and 13.3). To calculate the amount of CuL in solution at a given pH, one needs to take into account the proton dissociation constant of each functional group. Therefore, the stability constants in the Table reflect the binding strength of the ligand, not its actual capacity to complex Cu at a given pH.

Code géochimique utilisé sous PhreeqC pour la simulation du test ANC du sédiment traité

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Al-tricarbonate 0 0.001	Ettringite 0 0.0016
Aragonite 0 0.02	Fe(OH) ₃ 0 0
Atacamite 0 0.000175	Gypsum 0 0.01
C4FH13 0 0	Hinsdalite 0 0.00012
Calcite 0 0.107	Malachite 0 0.00035
Clinochlore_14A 0 0.001	Microcline,maximum 0 0.004
CSH_0.8 0 0	Monocarboaluminate 0 0.01
CSH_1.1 0 0	Pb(OH) ₂ 0 0
CSH_1.4 0 0	Portlandite 0 0.14
CSH_1.8 0 0.024	Pyrite 0 0.0086
Dolomite 0 0.015	Zn(OH) ₂ (epsilon) 0 0.001

REACTION 1

NO₃⁻ 1
1 moles in 300 steps

SOLUTION 1

temp 25
pH 12.4
pe 4
redox pe
units mg/l
density 1
Cl(-1) 430
-water 1 # kg

SELECTED_OUTPUT

- file Modélisation ANC.xls
- selected_out true
- ph true
- totals Ca Cl(-1) Cu Fe Pb S S(6) Zn Si Al
- molalities H+
- equilibrium_phases Al-tricarbonate Aragonite Atacamite C4FH13
Calcite Clinocllore_14A CSH_0.8 CSH_1.1
CSH_1.4 CSH_1.8 Dolomite Ettringite
Fe(OH)3 Gypsum Hinsdalite Malachite
Microcline,maximum Monocarboaluminate
Pb(OH)2 Portlandite Pyrite Zn(OH)2(epsilon)

SURFACE_MASTER_SPECIES

Morg_s Morg_sOH

SURFACE_SPECIES

Morg_sOH = Morg_sOH

log_k 0

$\text{Cu}^{+2} + \text{Morg_sOH} = \text{Morg_sOCu}^{+} + \text{H}^{+}$

log_k 4.2

$\text{Morg_sOH} + \text{Zn}^{+2} = \text{Morg_sOZn}^{+} + \text{H}^{+}$

log_k 3.5

$\text{Morg_sOH} + \text{Pb}^{+2} = \text{Morg_sOPb}^{+} + \text{H}^{+}$

log_k 4.8

SURFACE 1

-equilibrate with solution 1

Morg_s 0.03 150 0.003

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : LOUSTAU CAZALET Prénoms : Marie	DATE de SOUTENANCE : prévue le 6 février 2012
TITRE : Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques – Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques.	
NATURE : Doctorat Ecole doctorale : Chimie de Lyon (Chimie, Procédés, Environnement) Spécialité : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain	Numéro d'ordre :
RESUME : Le dragage des ports français génère chaque année entre 25 et 40 millions de tonnes de matériaux non contaminés qui sont clapés en mer. Il existe, de plus, un stock important de sédiments contaminés (10 millions de tonnes environ) qui n'ont pas été dragués, du fait de la réglementation interdisant un rejet en mer lorsque les niveaux de contamination dépassent les seuils définis par l'arrêté du 14 juin 2000. En outre, ce stock de sédiment, qui devra impérativement être dragué dans les dix ans à venir, est quasiment orphelin de filières de traitement et de valorisation adaptées. L'urgence de mettre en place des solutions (filières), respectueuses des fondements du développement durable, a engendré de nombreux programmes de recherche. Le programme SEDiGEST (Gestion des Sédiments de dragages des ports) envisage notamment un scénario de remblaiement des cavités terrestres par des sédiments traités. Cette Thèse de Doctorat, menée dans le cadre de ce programme, contribue à l'amélioration de la compréhension du comportement géo-physico-chimique d'un sédiment marin stabilisé aux liants hydrauliques (chaux + ciment). Pour répondre à cet objectif la démarche expérimentale a été conduite en trois étapes : tout d'abord la caractérisation du solide, puis l'évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques et enfin, la modélisation du comportement à la lixiviation. La synthèse des résultats a montré que les polluants inorganiques cibles de la matrice d'étude (cuivre, plomb et zinc) étaient majoritairement associés aux carbonates, aux sulfures/sulfates, aux (oxy)hydroxydes, et/ou à la matière organique. L'étude comparative de la matrice étudiée à trois stades « d'évolution » (avant et après traitement et vieilli artificiellement) a permis de mettre en évidence que le procédé de stabilisation aux liants hydrauliques n'était pas une solution pérenne. En effet, le sédiment traité présente un risque de pollution à plus ou moins long terme, notamment par relargage de plomb et de cuivre, en cas de carbonatation de la matrice sédimentaire. En particulier, la réversibilité du procédé de stabilisation/solidification induit par la réactivité des phases cimentaires avec le CO ₂ atmosphérique, peut également conduire à une mobilisation des polluants à long terme.	
MOTS-CLES : Sédiment marin, liants hydrauliques, caractérisation, mobilité des ETM	
Laboratoire de recherche : Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) de l'INSA de Lyon	
Directeurs de thèse : Christine de BRAUER et Vincent CHATAIN	
Président de jury : Patrick GERMAIN Composition du jury : Cédric GARNIER, Nicolas MARNIER, Laurent De WINDT, Patrick GERMAIN, Christine de BRAUER, Vincent Chatain	